

DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CVI.

I. *Ueber die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse; von W. Hittorf.*

(Schluss.)

§. 44.

Von allen Doppelsalzen nähert sich bekanntlich ein Theil der Verbindungen, welche die Cyanmetalle unter einander eingehen, in dem chemischen Charakter am meisten den Sauerstoffsalzen. Porret und Gay-Lussac betrachteten zuerst die am längsten dargestellten Repräsentanten dieser Classe, die Doppelcyanüre des Eisens, als einfache Salze, in denen die Cyanverbindungen des Eisens nebst dem Cyan des anderen Metalles das elektronegative Radical constituiiren. Ersterer hat auch bereits das gelbe Blutlaugensalz dem Strome unterworfen und die Ueberführung des Eisens zur Anode richtig beobachtet. Smee und Daniell constatirten ebenfalls die Bildung von rothem Blutlaugensalz an der Anode von Platin und letzterer¹⁾ deutet den Vorgang der Zersetzung im Allgemeinen ganz richtig. Werden nämlich die Pole von Platin genommen, so erscheinen an der Kathode Wasserstoff und freies Kali, an der Anode bildet sich, so lange genügender Vorrath an unzersetztem Salze sich daselbst findet, bloß rothes Blutlaugensalz. Tritt dagegen Mangel an dem gelben Salze ein, was durch stärkere Verdünnung oder Vernehrung der Stromdichtigkeit erfolgt, so entwickelt sich neben der Bildung des rothen Salzes Sauerstoff, die Lösung wird sauer, und etwas Berlinerblau setzt sich ab.

1) Pogg. Ann. Bd. 64, S. 31.

Poggendorff's Annal. Bd. CVI.

Quantitative Bestimmungen sind von meinen Vorgängern nicht versucht worden, da in ihren Apparaten dieselben unmöglich waren. Der Bildung des rothen Blutlaugensalzes geht stets eine Verringerung der Dichtigkeit für die Flüssigkeit an der Anode parallel, welche man deutlich an dem Aufsteigen der dunkler gefärbten Streifen von dem Platinbleche bemerkte. Daher benutzte ich diese Seite des Elek-

Kaliumeiseneyanür (Cy Fe + 2 Cy K oder

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc Ag
wog	gab	enthalt H auf 1 Th Salz	
13,7207	{ 2,0505 Š K 0,4769 Fe	5,30	0,5625

Die quantitative Analyse konnte nur zwei Bestandtheile K und Fe des Salzes berücksichtigen, da wir zur Bestimmung des Cyans außer der Verbrennung mit Kupferoxyd keine Methode besitzen. Es wurde die Lösung in einer Plattschale eingedampft, und der trockene Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und zuletzt geglüht. Diese Operation lässt sich bei gehöriger Vorsicht trotz der Gasentwicklung ohne Verlust ausführen und macht unsere Analyse zu einer genauen und bequemen. Nachdem die erhaltenen schwefelsauren Salze mit Hülfe von etwas Salzsäure in Wasser wieder gelöst waren, wurde das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, das Filtrat eingedampft, und Kali als Š K gewogen. Nach der Elektrolyse gab die Lösung an der Anode 3,2445 Gr. Š K und 0,8586 Gr. Fe, enthielt daher 1,4585 Gr. K und 0,60096 Gr. Fe. In dem gelben Blutlaugensalz ist aber diese Quantität K verbunden mit 0,5209 Gr. Fe und wenn die Zusammensetzung der Lösung vor der Elektrolyse zu Grunde gelegt wird, mit 0,5281 Gr. Fe. Es stellt sich daher ein Ueberschuss von Eisen an der Anode

trolyten zur Untersuchung und wählte für dieselbe den Apparat Fig. 3, Taf. VI. Das Platinkreuz (*a*) in der Glocke *C* bildete den positiven Pol und das Gefäß *D*, mit einer Platinplatte als Kathode, nahm eine spec. leichtere Lösung desselben Salzes auf. Der Strom wurde unterbrochen, als an der Anode die Gasentwicklung ihren Anfang nahm.

$$\frac{1}{2} \text{CyFe} + \text{CyK} = \left(\frac{\text{CyFe}}{2} + \text{Cy} \right) \cdot \text{K}.$$

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse		Überführungen	
wog	gab	K	$\frac{\text{CyFe}}{2} + \text{Cy}$
23,3087	{ 3,2445 S K 0,8586 Fe	0,518	0,482

heraus im Betrage von $0,60096 - 0,5281 = 0,07286$ Gr. Dem reducirten Silber 0,5625 Gr. sind aber aequivalent 0,1457 Gr. Fe = $2 \cdot 0,07285$ Gr. Der Ueberschuss ist daher ein halbes Aequivalent, mit anderen Worten, der Strom spaltete unser Salz in K und Cy + $\frac{\text{Fe Cy}}{2}$. Das Anion Cy + $\frac{\text{Fe Cy}}{2}$ wurde an der Anode von Platin nicht frei, sondern verband sich mit 3 Aequivalenten des gelben Blutlaugensalzes: $3 \cdot \left(\frac{\text{Fe Cy}}{2} + \text{CyK} \right)$ und erzeugte 3 Aequivalente rothes: $3(\text{Cy} \frac{2}{3} \text{Fe} + \text{CyK})$. Genügt der Vorrath an gelbem Salze hierzu nicht mehr, so zerlegt das Ferrocyan das Wasser, bildet Ferrocyanwasserstoffsäure und macht Sauerstoff frei. Letzterer zersetzt theilweise die Säure, und erzeugt das Berlinerblau.

Die Zusammensetzung unserer beiden Lösungen stellt sich aus obigen Zahlen folgendermaßen heraus. Vor der Elektrolyse enthielten

$$\begin{array}{r} 13,7207 \text{ Gr.:} \\ 1,5341 \text{ Gr. CyK} \\ \hline 12,1866 \end{array}$$

0,6438 Gr. Fe Cy
11,5428 Gr. Wasser.

Nach der Elektrolyse waren in

23,3087 Gr.:
2,1282 Gr. Cy K oder 1,4585 Gr. K
20,8805
1,1591 Gr. Cy Fe
19,7214
0,1353 Gr. Cy
19,5861 Gr. Wasser.

Diese Wassermenge enthielt vor der Elektrolyse **1,5641** Gr. K. Daher beträgt die Wegführung des Kaliums: **1,5641 — 1,4585 = 0,1056** Gr., wenn **0,20398** Gr. K (aequivalent mit **0,5625** Gr. Ag) reducirt werden, oder $\frac{1056}{20398} = 0,518$.

Die Zuführung des Anions ($\frac{\text{FeCy}}{2} + \text{Cy}$) ist **0,482**.

Das gewonnene Resultat ließ für mich keinen Zweifel übrig in Betreff der Spaltungen der übrigen Doppelcyanüre, in welchen das schwere Metall die chemischen Reactionen, die es in den gewöhnlichen Verbindungen zeigt, einge-

Cyansilberkalium

Lösung vor der Elektrolyse			Redue. Ag
wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz	
15,6756	{ 1,2976 Cl Ag 0,6730 Cl K	7,706	0,5462

Der Strom wurde unterbrochen, als Wasserstoff an der Kathode sich zu entwickeln begann. Das hier reducirte Silber wog deshalb etwas weniger, wie dasjenige des Voltameters, welches in die Tabelle aufgenommen ist, nämlich **0,5418** Gr.

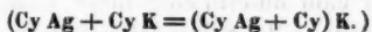
Mit der Quantität Kalium, welche in **1,1613** Gr. ClK enthalten ist, und welche in der Flüssigkeit um die Kathode

büfst hat. Ich bin überzeugt, dass das rothe Blutaugensalz $Cy\frac{2}{3}Fe + CyK$ oder $CyFe + CyK$ sich zersetzt in ($CyFe + Cy$) und K. Ganz analog werden sich die ähnlichen Doppelcyanüre des Platin, Kobalt, u. a. Metalle gegen den Strom verhalten.

§. 45.

Ich wandte mich deshalb zu denjenigen Doppelcyanüren, in welchen die schweren Metalle das Verhalten gegen die Reagentien der analytischen Chemie mehr oder weniger beibehalten, und wählte als Beispiel das Kaliumsilbercyanid, ein Salz, welches bei der galvanischen Versilberung so häufig dem Strome unterworfen wird.

Der Ausscheidung des Silbers, welches sich dicht an die Kathode anlegt, geht eine starke Verdünnung der Flüssigkeit parallel und gestattete wieder die Benutzung des Apparats Fig. 3, Taf. VI. Die Glocke (C) gab jetzt die negative Seite bei der Elektrolyse ab, und das Gefäß D nahm eine specifisch leichtere Lösung von Cyankalium nebst der Anode von Silber auf. Die quantitative Analyse bestimmte das Silber als $ClAg$, das Kalium als ClK .



Lösung um die Kathode nach der
Elektrolyse

wog	gab	K	($CyAg + Cy$)
21,0597	{ 0,7964 $ClAg$ 1,1613 ClK	0,594	0,406

Überführungen

nach der Elektrolyse gefunden wurde, ist in unserem Salze ursprünglich ein Aequivalent Ag d. i. 1,6805 Gr. vereinigt, oder wenn wir die Zusammensetzung vor der Elektrolyse zu Grunde legen: 1,68554 Gr. Ag. Die Lösung enthält aber bloß noch 0,59953 Gr. Ag, welches mit dem an der Kathode reducirten Silber 1,14133 Gr. Ag ausmacht. Es fehlt daher $1,68554 - 1,14133 = 0,54421$ Gr. Ag oder gerade so viel

Silber, als im Voltameter ausgeschieden wurde; mit anderen Worten, vom Kaliummetall erscheint nach der Elektrolyse an der Kathode gerade ein Aequivalent mehr, wie vom Silber; unser Salz hat also zu Ionen K und (Cy Ag + Cy). Das Kation K zersetzt an der Kathode das dort befindliche Salz und scheidet Ag aus, während (Cy Ag + Cy) zur Anode wandert und dort in Cy Ag und freies Cyan zerfällt. Das Silber, welches bei der galvanischen Versilberung aus unserem Salze gewonnen wird, ist demnach ein secundäres Product. Ist die Flüssigkeit an der Kathode arm an Salz geworden, so zerlegt das Kalium das Wasser und giebt Wasserstoff und kaustisches Kali. In den Salzen, welche wir in der ersten Mittheilung untersuchten, wird das Silber direct vom Strome ausgeschieden und bildet krystallinische Dendriten, die von der Kathode rasch in die Lösung hinein wachsen. Hier, wo das Metall auf gewöhnlichem chemischen Wege durch Kalium reducirt wird, scheidet es sich cohärent und gleichförmig ab und bedingt dadurch die wichtige technische Anwendung unseres Salzes. Man hat längst bemerkt, dass auf Platin, welches als Anode in der Lösung des Cyansilberkaliums dient, Cyansilber sich niederschlägt und den Strom bald unterbricht; diese That-sache hätte auf die richtige Spaltung des Salzes leiten müssen, wären nicht die Chemiker durch die herrschende Verwandtschaftslehre von vorn herein gegen dieselbe eingenommen gewesen.

Für unsere Lösungen berechnen wir aus den Zahlen der Tabelle folgende Zusammensetzungen. Vor der Elektrolyse enthielten

15,6756 Gr.:

0,58742 Gr. Cy K

15,0882

1,2118 Gr. Cy Ag

13,8764 Gr. Wasser.

Nach der Elektrolyse finden sich um die Kathode

21,6015 Gr. mit:

$$0,60941 \text{ Gr. K} \left\{ \begin{array}{l} 0,19807 \text{ Gr. K (aequival. mit } 0,5162 \text{ Gr. Ag)} \\ 21,4034 \\ 0,68417 \text{ Gr. CyK} \\ \hline 20,7193 \end{array} \right.$$

1,41583 Gr. Cy Ag

19,3034 Gr. Wasser

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse 0,49129 Gr. K. Daher beträgt die Zuführung des K: 0,60941 — 0,49129 = 0,11812 Gr. oder $\frac{11812}{19807} = 0,596$. Die Wegführung des Anions (Cy Ag + Cy) ist daher 0,404.

Obschon meine Untersuchung sich auf das Cyansilberkalium beschränkte, so halte ich mich doch berechtigt, dasselbe Verhalten bei sämmtlichen Verbindungen der Cyanakalimetalle zu statuiren, dort die analoge Spaltung in K, Na, NH₄, Ba, Sr etc. und in den übrig bleibenden Rest von Bestandtheilen anzunehmen. Der Beweis wird auf demselben Wege und meist in dem nämlichen Apparate sich führen lassen.

§. 46.

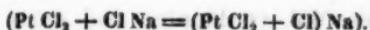
Die Doppelverbindungen der einfachen Salzbildner (Cl, Br, J) sind bekanntlich weit weniger stabil und zersetzen sich mit wenigen Ausnahmen in die einfachen Haloïdsalze, wenn sie mit Wasser zusammenkommen. Bei manchen lässt sich dieses schon unmittelbar erkennen, wie bei den Verbindungen, welche Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Chlor-magnesium, Chlorsilber u. a. mit den Chloralkalimetallen eingehen; eine kleine Quantität Wasser zieht nämlich das leichtlösliche der beiden Salze aus und lässt das schwerlösliche zurück. Bei anderen, wo dies nicht beobachtet wird, ergibt es die Elektrolyse, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Als Doppelsalz, welches unzersetzt in die Lösung übergeht, bewährte sich

Natriumplatinchlorid

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz	
I	10,915	{ 0,9804 Cl Na 4,6377 Pt	1,8753	0,6099
II	11,323	{ 0,2068 Cl Na 0,3466 Pt	13,106	0,4467

In der concentrirten Lösung scheidet sich wenig Platin auf der Kathode ab, weil Platinchlorür entsteht. Da die Flüssigkeit sich sehr stark daselbst verdünnt, so konnte wieder der Apparat Fig. 3, Taf. VI angewendet werden; die Glocke (C) nahm die negative Seite des Elektrolyten auf, und das Gefäß D erhielt eine specifisch leichtere Lösung von ClZn nebst einer Anode von amalgamirtem Zink. Die Analyse berücksichtigte nur Natrium und Platin und zwar in folgender Weise. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in einem Porcellantiegel bis zur beginnenden Glühhitze erwärmt, während Wasserstoffgas einströmte. Dadurch erhielt man ClNa und Pt, welche gewogen wurden. Dann wurde ClNa ausgezogen, die Lösung desselben wieder in einer Platinschale eingedampft, und so ClNa dem Gewichte nach bestimmt. Die Lösung um die Kathode enthielt nach der Elektrolyse 1,461 Gr. ClNa und 1,8746 Gr. Pt. Zu dieser Quantität Platin kommen noch hinzu 0,015 Gr., welche reducirt waren, und machen 1,8896 Gr. Pt, welche Zahl in die Tabelle aufgenommen ist. Das gegebene Salz enthält aber neben jener Menge von ClNa ein Aequivalent Platin, welches, wenn $\text{Pt} = 98,7$ gesetzt wird, 2,46494 Gr. Pt ausmacht. Wird die Zusammensetzung vor der Elektrolyse, wie sie gefunden wurde, zu Grunde gelegt, so waren 2,4405 Gr. Pt mit 1,461 Gr. ClNa vereinigt. Es fehlen daher im ersten Falle $2,46494 - 1,8896 = 0,5753$ und im zweiten $2,4405 - 1,8896 = 0,5509$ Gr. Pt oder annähernd ein Aequivalent, indem dem reducirten Silber 0,6099



Bestand an der Kathode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	Na	($Pt\ Cl_2 + Cl$)
14,0693	{ 1,461 Cl Na 1,8996 Pt	0,438	0,562
22,0635	{ 0,5263 Cl Na 0,481 Pt	0,481	0,519

Gr. des Voltameters 0,55686 Gr. Pt entspricht. Vom Natrium findet sich ein Aequivalent nach der Elektrolyse an der Kathode im Ueberschusse, welches das Platinchlorid auf Chlortür reducirte, und 0,015 Gr. Pt ausschied. ($Pt\ Cl_2 + Cl$) wandert daher zur Anode und zerfällt hier in $PtCl_2$ und Cl. Die Ueberführungen berechnen sich aus den Zusammensetzungen der beiden Lösungen. Vor der Elektrolyse fanden sich in

$$\begin{array}{r} 10,9150 \text{ Gr.:} \\ 0,9804 \text{ Gr. Cl Na} \\ \hline 9,9346 \\ 2,8157 \text{ Gr. } PtCl_2 \\ \hline 7,1189 \text{ Gr. Wasser.} \end{array}$$

Nach der Elektrolyse sind um die Kathode

$$\begin{array}{r} 14,0693 \text{ Gr. mit:} \\ \left. \begin{array}{l} 0,12977 \text{ Gr. Na (aequiv. mit 0,6099 Gr. Ag)} \\ 13,9395 \\ 1,13095 \text{ Gr. Cl Na} \\ \hline 12,8086 \\ 3,2189 \text{ Gr. } PtCl_2 \\ \hline 9,5597 \text{ Gr. Wasser.} \end{array} \right\} 0,57441 \text{ Gr. Na} \end{array}$$

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse 0,5176 Gr. Na, so dass die Zuführung des Natriums $0,57441 - 0,5176 = 0,05681$ Gr. beträgt, oder $\frac{5681}{12977} = 0,438$. Die Wegführung des $PtCl_2 + Cl$ ist daher 0,562.

Die Lösung II war sieben Mal verdünnter und setzte weit mehr Platin (0,1423 Gr.) auf die Kathode ab. Es fanden sich in derselben nach der Elektrolyse 0,5263 Gr. ClNa neben 0,3387 Gr. Pt, welches, zu dem reducirten addirt, 0,481 Gr. Pt macht. In dem Salze finden sich aber neben jenem Gewichte ClNa, wenn Pt = 98,7 genommen, 0,88796 Gr. Pt und wenn die gefundene Zusammensetzung berücksichtigt wird, 0,8821 Gr. Pt. Die Differenz beträgt daher 0,40696 Gr. Pt oder 0,4011 Gr. Pt, das ist ein Aequi-

§. 47. Kaliumgoldchlorid

No.	Lösung vor der Elektrolyse		
	wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz
I	8,9142	{ 0,289 ŠK { 0,6568 Au	6,078
II	11,0212	{ 0,0697 ŠK { 0,1545 Au	35,9

Zur Elektrolyse des Doppelsalzes diente wieder der Apparat Fig. 3 Taf. VI. Das reducire Gold beträgt in beiden Fällen $\frac{2}{3}$ Au vom Silber des Voltameters, nämlich 0,1976 statt 0,1975 und 0,1235 statt 0,12477, wenn Au = 98,5 ist. Bei der quantitativen Analyse wurde das Gold durch Schwefelwasserstoff gefällt und geglüht und das Kali der Lösung als ŠK gewogen. Die Lösung I gab an der Kathode nach der Elektrolyse 0,5651 Gr. ŠK und 0,544 Gr. Au. Hierzu ist das reducire Au zu addiren und giebt 0,7416 Gr. Au. Vor der Elektrolyse würden neben jenem Gewichte ŠK sich 1,2843 Gr. Au gefunden haben. Die Differenz 0,5427 Gr. Au weicht hier schon nicht unbeträchtlich von 0,59246 Gr. Au ab, welches als Doppelatom Au dem reducirten Silber 0,3251 Gr. entspricht.

Noch bedeutender ist diese Abweichung bei der verdünnteren Lösung II.

valent, da dem reducirten Silber 0,4467 Gr. des Voltameters 0,40786 Gr. Pt entspricht. Es findet sich daher auch hier ein Aequivalent von dem Natrium an der Kathode mehr wie von dem Platin. Das Salz wurde in der verdünnten Lösung ebenfalls in Na und $(\text{PtCl}_2 + \text{Cl})$ zersetzt. Die Ueberführungen dieser Ionen sind in die Tabelle aufgenommen und wurden ganz wie im vorigen Falle berechnet.



Reduc Ag	Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		Reduc. Au
	wog	gab	
0,3251	12,3929	{ 0,5651 Š K 0,544 Au	0,1976
0,2054	20,6625	{ 0,2174 Š K 0,0746 Au	0,1235

Dort gab die Flüssigkeit um die Kathode nach der Elektrolyse 0,2174 Gr. Š K und 0,0746 Gr. Au, welches mit dem reducirten 0,1981 Gr. Au ausmacht. Neben jenem Kalisalze würden vor der Elektrolyse 0,4819 Gr. Au gefunden worden seyn, so daß als Differenz 0,2838 Gr. Au bleiben, während dem reducirten Silber als Doppelatom Au 0,37432 Gr. entspricht.

Ich schließe hieraus, daß das Goldsalz nicht mehr unzersetzt in der Lösung sich findet, und daß die Zersetzung um so bedeutender eingetreten ist, je größer die Wassermenge. Ohne Zweifel wird man in einer concentrirten Lösung das Salz noch unverändert antreffen und bei der Elektrolyse Zahlen gewinnen, welche genau die Spaltung in K und $(\text{Au}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl})$ darlegen. Das ausgeschiedene Gold ist ein secundäres Product des Stromes und wurde durch das Kalium aus dem Goldchlorid ($\frac{2}{3}$ Au Cl) an der Kathode reducirt.

§. 48.

Die Doppelsalze, welche Quecksilberchlorid mit Chlor-kalium bilden, zeigten sich, wie das vorige Salz, in der Lösung theilweise zersetzt.

Während der Elektrolyse erscheint an der Kathode metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorür, und eine starke Verdünnung geht dieser Veränderung parallel. Wird die Lösung an Metall erschöpft, so zeigt sich auch Wasserstoff und Kali. Der Apparat Fig. 3 Taf. VI wurde daher wieder benutzt, indem das Platinkreuz in der Glocke (C) als Kathode diente.

Vor der Analyse wurde das Quecksilberchlorür, welches neben metall. Hg die Kathode bedeckte, durch Chlorwasser in Chlorid verwandelt, zur Lösung gegeben und das zurückbleibende Hg gewogen. Nachdem das Chlor durch längeres Stehen der mäsig erwärmt Flüssigkeit entfernt war, wurde das Hg durch Schwefelwasserstoff als Hg S gefällt und gewogen. K erhielt ich beim Eindampfen des Filtrates als ClK.

**Einfach Quecksilberchlorid - Chlorkalium
(ClHg + ClK = (ClHg + Cl) K).**

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag	Bestand an der Kathode nach d. Elektrolyse	
wog	gab	enthielt H auf 1 Th. Salz		wog	gab
12,9587	{ 0,5492 ClK 0,8556 ClHg	7,37	0,5230	23,7476	{ 1,2026 ClK 0,3901 Hg 0,9287 HgS

An der Kathode fanden sich 1,2026 Gr. ClK und 1,1907 Gr. Hg. Jenes Gewicht ClK ist aber in der unveränderten Lösung begleitet von 1,6151 Gr. Hg. Es fehlen hieran 0,4244 Gr. Hg. Wäre das Salz unzersetzt, so würden 0,4838 Gr. Hg im Betrage von einem Aequivalente mit dem reducirten Silber die Differenz abgeben.

Zweifach Quecksilberchlorid - Chlorkalium
 $(2\text{ClHg} + \text{ClK} = (2\text{ClHg} + \text{Cl})\text{K}.$

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag	Bestand an d. Kathode nach d. Elektrolyse	
wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz		wog	gab
16,8807	{ 0,3965 Cl K 1,232 Hg S	8,19	0,2550	22,798	{ 0,6416 Cl K 1,5317 Hg S 0,0069 Hg

Neben 0,6416 Gr. ClK fanden sich an der Kathode nach der Elektrolyse 1,3273 Gr. Hg, während in der unveränderten Lösung 1,7186 Gr. Hg erhalten werden. Die Differenz 0,3913 Gr. ist beträchtlich kleiner als zwei Aequivalente des Metalles: $2 \cdot 0,23599 = 0,47178$.

Vierfach Quecksilberchlorid - Chlorkalium
 $(4\text{ClHg} + \text{ClK} = (4\text{ClHg} + \text{Cl})\text{K}.)$

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag	Bestand an der Kathode nach d. Elektrolyse	
wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz		wog	gab
24,3199	{ 0,2783 Cl K 1,7278 S Hg	9,59	0,1891	22,5097	{ 0,3391 Cl K 1,4947 Hg S

Die 0,3391 Gr. ClK, welche nach der Elektrolyse um die Kathode sich finden, kommen in der unveränderten Lösung neben 1,8149 Gr. Hg vor, während sie hier bloß von 1,2885 Gr. Hg begleitet sind. Die Differenz beträgt 0,5264 Gr. Hg und würde vier Aequivalente von dem reducirten Silber oder 0,69972 Gr. ausmachen, läge unser Salz in der Lösung unzersetzt dem elektrischen Strom vor.

§. 49.

In dem Jodcadmium-Jodkalium (JCd + JK) habe ich ein Doppelsalz gefunden, an welchem sich die immer mehr

fortschreitende Zersetzung in die beiden einfachen Salze wenn das Lösungswasser vermehrt wird, sehr schön durch den elektrischen Strom verfolgen lässt. Die Verbindung zerfliesst bekanntlich an der Luft und bedarf nicht des vierten Theiles ihres Gewichtes an Wasser, um vollständig gelöst zu werden. Sie wurde durch Mischung der einfachen Salze in Gewichtsmengen, welche ihren Aequivalenten entsprechen, hergestellt.

Während der Elektrolyse wird an der Kathode ein

Jodcadmium — Jodkalium

Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz	
15,8994	{ 16,102 JAg 3,4637 NK 2,223 Cd	0,3266	0,9784

Das Cadmiummetall war in deutlichen Krystallen ausgeschieden, auf die ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde. Es wog nach dem Trocknen 0,5105 Gr., während dem reducirten Silber, wenn Cd = 56 ist, 0,5069 Gr. aequivalent sind. Die kleine Differenz ist einer oberflächlichen Oxydation oder dem Einschlus von etwas Lösung zuzuschreiben.

Die quantitative Analyse berücksichtigte alle drei Elemente der Verbindung, obwohl die Bestimmung von zwei derselben genügt. Jod wurde als JAg gefällt, das überschüssig zugesetzte Silber nebst dem Cadmium durch Schwefelwasserstoff zusammen abgeschieden, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, und K als NK gewogen. Das Gemenge von AgS und CdS behandelte ich mit concentrirter Salzsäure und zog Chlorcadmium aus. In dieser Lösung, welche der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt

Aequivalent Cadmium, an der Anode ein Aequivalent Jod in Freiheit gesetzt; an ersterem Pol tritt eine starke Verdünnung, an letzterem eine Concentrirung des Lösung ein.

Die concentrirte Lösung enthält unser Doppelsalz noch unzersetzt. Zur Elektrolyse derselben diente der Apparat Fig. 3 Taf. VI; das Platinkreuz (*a*) in der Glocke (*C*) war wieder Kathode, für das Gefäß *D* wurde die Lösung stark verdünnt und eine Anode von amalgamirtem Cadmium genommen.

$$(J\text{Cd} + J\text{K}) = (J\text{Cd} + J\text{K}) \text{ (conc. Lösung).}$$

Lösung um die Kathode nach der Elektrolyse		Ueberführungen	
wog	gab	K	(J Cd + J)
24,6033	{ 24,6147 J Ag 6,2027 N K 2,8352 Cd	0,57	0,43

war, wurde endlich das Cadmium durch kohlensaures Natron gefällt und als CdO bestimmt.

Die Lösung um die Kathode enthält nach der Elektrolyse 6,2027 Gr. N K und 2,4808 Gr. Cd. In der unveränderten Flüssigkeit wurden neben dieser Quantität Kalium 3,4833 Gr. Cd gefunden, so dass sich also eine Differenz von 1,0025 Gr. = 2 · 0,5013 Gr. Cd oder annähernd zwei Aequivalenten Cadmium herausstellt. Da bloß ein Aequivalent frei wurde, so bleibt als Unterschied das andere übrig. Der Ueberschuss von einem Aequivalent Kalium zeigt aber, dass das Salz zerlegt wurde in K und $J\text{Cd} + J$. Ersteres reducirt das gefundene Cadmium, letzteres zerfiel an der Anode in $J\text{Cd}$, welches in der Lösung bleibt, und J, welches je nach der Beschaffenheit des Poles frei wird oder mit dem Metall desselben sich verbindet.

Natürlich stellt sich dasselbe Resultat heraus, wenn wir

die Bestimmungen von zwei anderen Bestandtheilen benutzen. So finden wir neben den 6,2027 Gr. NK nach der Elektrolyse 13,2969 Gr. J, während vor derselben 15,5764 Gr. J damit zugleich vorkommen. Die Differenz von 2,2795 Gr. = 2 . 1,1393 Gr. J stellt die zwei Aequivalente Jod dar, welche zur Anode wandern, da dem reducirten Silber 0,9784 Gr. entspricht 1,1494 Gr. J.

Aus den Zusammensetzungen der beiden Lösungen, ergeben sich die Ueberführungen.

Vor der Elektrolyse enthielt die Lösung in

15,8994 Gr.:

8,6982 Gr. J

7,2012

1,3417 Gr. K

5,8595

1,9451 Gr. Cd

3,9144 Gr. Wasser.

Nach der Elektrolyse fanden sich an der Kathode

25,1138 Gr. mit:

13,2969 Gr. J

11,8169

2,4027 Gr. K

9,4142

J o d c a d m i u m - J o d -

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthaltet H auf 1 Th. Salz	
I	9,5825	{ 3,9054 J Ag 0,722 S K 0,6055 S Cd	2,297	0,6530
II	86,7438	{ 1,9536 J Ag 0,421 N K 0,2670 Cd	58,72	0,3200

2,4808 Gr. Cd

6,9334

0,5069 Gr. Cd reducirt

6,4265 Gr. Wasser.

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse:

14,2833 Gr. J, 2,2027 Gr. K, 3,1935 Gr. Cd.

Die Wegführung des Jods beträgt daher

$$14,2833 - 33,2969 = 0,9864 \text{ Gr. od. } \frac{9864}{11494} = 0,858 = 2.0,429.$$

Die Wegführung des Cadmiums ist

$$3,1935 - 2,9877 = 0,2058 \text{ Gr. oder } \frac{2058}{5069} = 0,406.$$

Die Zuführung des Kaliums endlich

$$2,4027 - 2,2027 = 0,2000 \text{ Gr. oder } \frac{2000}{3548} = 0,564.$$

Die Zahlen werden besser stimmen, wenn man bei der Wiederholung des Versuches die Glocke enger nimmt und den grossen Ueberschuss von unverändertem Salz vermeidet.

§. 50.

Die verdünnteren Lösungen unseres Doppelsalzes ließen sich in dem Apparate Fig. 2 Taf. VI untersuchen, da in denselben das Salz, welches an der Cadmium-Anode aufgehäuft wird, hinreichend Wasser, um gelöst zu bleiben, findet.

Kaliu m (verdünnte Lösungen).

Lösung um die Anode n. d. El. mit Einschl. d. Cd von d. Anode		Ueberführungen		
		Zuführung	VWegführung	
wog	gab	J	Cd	K
11,5465	$\left\{ \begin{array}{l} 5,4446 \text{ J Ag} \\ 0,504 \text{ S K} \\ 1,2722 \text{ S Cd} \end{array} \right.$ mit Ausschluss des Cd von der Anode $\left\{ \begin{array}{l} 2,3476 \text{ J Ag} \\ 0,2843 \text{ N K} \end{array} \right.$ Analyse des Cd mislang	0,79	0,376	0,56
87,099		0,560	0	0,459

In der Lösung I ist das Doppelsalz noch fast unzerstzt, wie die berechneten Ueberführungsverhältnisse der drei Bestandtheile zeigen, welche sich denjenigen des vorigen Paragraphen sehr nähern.

Bei II ist das Salz so gut wie vollständig in JCd und JK zerlegt. Der Strom wird hauptsächlich von JK, dem bessern Leiter, fortgepflanzt. Der Cadmiumgehalt ist an der Anode beinahe unverändert geblieben.

Für die genauere Beurtheilung der Zahlen wäre die Kenntnis der Ueberführungsverhältnisse des JCd, so wie der Leitungsfähigkeiten nöthig. Die Zahlen sollen hier in Verbindung mit denjenigen des vorigen Paragraphen nur darlegen, wie ein Doppelsalz in concentrirter Lösung noch unverändert bestehen kann, mit der Zunahme des Wassers sich aber immer mehr in die beiden einfachen Salze zerlegt.

§. 51.

Die Verbindungen, welche zwei Sauerstoffsalze der Metalle mit einander eingehen, erscheinen sämmtlich, soweit ich sie untersucht, in der wässerigen Lösung zersetzt. So-wohl Alaun, wie das schwefelsaure Magnesia-Kali ($\text{SO}_3 \text{MgO} + \text{SO}_3 \text{KO}$), wie das entsprechende Salz des Zinkoxyds ($\text{SO}_3 \text{ZnO} + \text{SO}_3 \text{KO}$) ergaben Zahlen, welche denen der verdünnten Lösung JCd + JK gleichen und hier füglich übergeangen werden können. Es war dieses Resultat vorherzusehen; denn Hr. Graham hat in seinen Diffusionsversuchen gezeigt, dass die beiden Salze, welche den Alaun constituiren, aus der Lösung desselben nicht in dem Verhältnisse diffundiren, in welchem sie darin vorhanden sind, und die HH. Favre und Silbermanne¹⁾ fanden keine Entwick-

1) *Ann. de chim et de phys. Ser. III. Tom. 37, pag. 431.*

Aetherschwefelsaures Kali

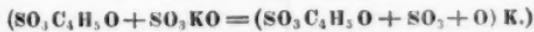
Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz	
4,9592	{ 0,3487 S K 0,9468 S Ba	6,554	0,3150

lung von Wärme, als sie verdünnte Lösungen der einfachen Salze mischten.

Unzersetzt fand ich in der wässerigen Lösung die Verbindungen des schwefelsauren Aethyloxyds mit den schwefelsauren Metalloxyden, die sogenannten ätherschwefelsauren Salze. Herr Kolbe hat bereits durch Herrn Guthrie²⁾ die Elektrolyse des ätherschwefelsauren Kalis in dem früher erwähnten Apparate mit der cylindrischen Thonzelle ausführen lassen. An der Kathode wurde bloß Wasserstoff frei und caustisches Kali trat daselbst auf. An der Anode von Platin zeigte sich eine stark saure Reaction, und Gas entwickelte sich, welches aus den Zersetzungsp producten des Aethyls und Sauerstoff bestand. Als eine amalgamirte Zinkplatte den positiven Pol abgab, wurde kein Gas frei, sondern »dieselbe überzog sich alsbald mit einem Häutchen von ätherschwefelsaurem Zinkoxyd, welches die Leitung des Stromes allmählich hinderte«. Letztere Beobachtung ist dahin zu berichtigen, daß sich ätherschwefelsaures Zinkoxyd, welches bekanntlich leichtlöslich in Wasser ist, erzeugte, bald aber durch das in der Thonzelle entstehende caustische Kali zersetzt wurde. Das unlösliche Häutchen, welches die Zinkplatte bedeckte und den Strom hemmte, war das gefällte Zinkoxydhydrat.

Zur Elektrolyse des ätherschwefelsauren Kali wurde von mir der Apparat §. 9 benutzt. Die Kathode von Platin war mit einer sehr verdünnten Lösung des Salzes umgeben. Die Cadmium-Anode verband sich mit dem austretenden Anion zu ätherschwefelsaures Cadmiumoxyd, ohne daß die geringste Trübung erfolgte.

2) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 64.



Lösung um die Anode n. d. El. mit Ausschluß des Cd		Ueberführungen	
wog	gab	K	$(SO_3C_4H_5O + SO_3 + O)K$
9,2353	{ 0,4756 S K 1,9575 S Ba	0,698	0,302
			34 *

Die quantitative Analyse konnte bloß Schwefelsäure und Kali bestimmen. Die Lösung, welche die Anode umgeben hatte, wurde durch Schwefelwasserstoff vom Cadmium befreit und sodann in einer Platinschale eingedampft. Nachdem durch concentrirte Salpetersäure das Aethyloxyd zerstört war, wurde die Flüssigkeit in eine Flasche gebracht und gewogen. Ein bestimmter Theil diente dann zur Fällung der Schwefelsäure, und der Rest gab nach dem Abdampfen und Glühen das Kali als SK.

Nach den Zahlen der Tabelle enthält die Lösung um die Anode nach der Elektrolyse 0,25744 Gr. KO und 0,67211 Gr. SO₃. In der unveränderten Lösung sind neben jenem Gewichte KO bloß 0,44343 Gr. SO₃. Daher zeigt sich ein Ueberschuss an SO₃ im Betrage von 0,22868 Gr. = 2 · 0,11434 Gr. oder zwei Aequivalenten. Denn dem reducirten Silber 0,3150 Gr. entspricht 0,11656 Gr. SO₃. Das eine der beiden Aequivalente SO₃ war mit Aethyloxyd, das andere mit Cadmiumoxyd verbunden.

Die Ueberführungen der beiden Ionen K und (SO₄C₄H₅ + SO₄) sind aber folgende:

Vor der Elektrolyse führte die Lösung in

4,9592 Gr.:

0,32506 Gr. SO₃

4,6341

0,18872 Gr. KO

4,4454

0,14794 Gr. C₄H₅O (berechnet)

4,2975 Gr. Wasser.

Neutrales cphosphorsaures Natron

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von Cl Na		
	wog	gab	enth. H auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in A
I	10,3775	{ 0,254 P2Mg { 0,32405 S Na	30,98	7,750	0,6923 Cl Na	10,454
II	6,6636	{ 0,2533 P2Mg { 0,3157 S Na	19,8	9,5782	0,9303 *	10,5071

Nach der Elektrolyse enthält dieselbe in

9,2353 Gr.:

0,67211 Gr. SO₃

8,5632

0,25744 Gr. KO

8,3058

0,30962 Gr. (C₄H₅O) (berechnet)

7,9962

0,02331 Gr. O (aequivalent mit Ag)

7,9728 Gr. Wasser.

Diese Quantität Wasser führte vor der Elektrolyse
0,60305 Gr. SO₃.

Demnach beträgt die Ueberführung der SO₃: 0,67211
– 0,60305 = 0,06906, während 0,22868 ausgeschieden
wurden.

Die Zuführung des (SO₃ + C₄H₅O + SO₃ + O) be-
trägt daher $\frac{6906}{22868} = 0,302$ und die Wegführung des K:
0,698.

§. 52.

Die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, in welchen nach
der Graham'schen Theorie das Wasser ein oder zwei
Atome Basis der dreibasischen Phosphorsäure bildet, ver-
halten sich bei der Elektrolyse wie die Doppelsalze, und
finden daher hier eine passende Stelle.

(PO₅(2NaO+HO) oder $\left(\frac{PO_5}{2} + HO + O\right) Na$).

Reduc. Ag	Lösungen in A u. B n. d. El. mit Ausschluss des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	Na	$\left(\frac{PO_5}{2} + HO + O\right)$
0,6398	21,9448	{ 0,4557 P 2 Mg 1,2858 S Na	0,475	0,525
0,4932	22,9391	{ 0,5981 P 2 Mg 1,6758 S Na	0,483	0,517

Zur Elektrolyse diente der Apparat Fig. 1 Taf. VI. Im Gläschen *A* mit der Anode von amalgamirtem Cadmium befand sich eine gewogene, specifisch schwerere Lösung von ClNa von bekannter Zusammensetzung, und für das Gefäß *E* mit der Kathode von Platin wurde die benutzte Lösung des phosphorsauren Natrons stark verdünnt.

Nach der Unterbrechung des Stromes und der Wägung der Gefäße *A* und *B* sammt Inhalt, entfernte ich das Cadmium aus der Flüssigkeit und bestimmte Phosphorsäure und Natron, wie in §. 41 angegeben.

In dem Versuche No. I wogen, nach den Zahlen der Tabelle, die Flüssigkeiten in *A* und *B* ohne das Cadmium, welches die Anode abgegeben, 21,9448 Gr. Ziehen wir hiervon das Gewicht der Kochsalzlösung in *A* ab und berücksichtigen ihren Natrongehalt, so bleiben 11,4908 Gr. Lösung mit 0,29149 Gr. PO_5 und 0,06654 Gr. Na. Letzteres ist aber in der unveränderten Lösung verbunden mit 0,07641 Gr. PO_5 . Daher bildet der Ueberschufs die ausgeschiedene Phosphorsäure: 0,215 Gr. Für das reducirete Silber 0,6398 Gr. beträgt aber das Aequivalent an Phosphorsäure: 0,42021 Gr. = 2 . 0,2101 Gr.

Ein halbes Aequivalent Phosphorsäure wurde daher neben einem Aequivalent Sauerstoff an der Anode, und ein ganzes Aequivalent Natrium an der Kathode ausgeschieden. Letzteres zerlegt hier das Wasser und erzeugt Wasserstoff und freies Natron.

Dasselbe Resultat liefert der Versuch II. Die Flüssigkeiten in *A* und *B* lassen nach Abzug der Kochsalzlösung und ihres Natrongehaltes 12,4320 Gr. mit 0,38257 Gr. PO_5 und 0,19091 Gr. Na. Dieser Natronmenge entsprechen im benutzten Salze nach den Aequivalenten 0,21863 Gr. PO_5 und nach der Analyse 0,2244 Gr. PO_5 . Der Ueberschufs der Phosphorsäure beträgt im ersten Falle 0,16394 Gr., im zweiten 0,15817 Gr., während das Gewicht der Säure, welches dem reducirten Silber 0,4932 Gr. aequivalent ist, 0,32393 = 2 . 0,16196 Gr. ausmacht.

Während der Elektrolyse spaltet sich daher nicht das Aequivalent basisches Wasser, welches die Graham'sche Theorie in dem Salze annimmt, sondern das Natriumoxyd unterliegt allein diesem Processe.

Dieses interessante Resultat könnte leicht verführen, den Vorgang wie beim pyrophosphorsauren Natron zu deuten und die einfache Zersetzung des Salzes in Na und $(\frac{PO_5}{2} + O)$ aufzustellen. Berzelius, welcher bekanntlich der Graham'schen Theorie nicht beitrat, sondern sämmtliches Wasser des Salzes als Krystallwasser interpretirte, würde dadurch gerechtfertigt werden.

Allein der Vorgang gestattet noch eine andere Auffassung, welche ich für die richtigere halte. Hr. Guthrie¹⁾ hat in dem Laboratorium des Hrn. Kolbe das amyloxyd-phosphorsaure Kali dem Strome unterworfen und gefunden, dass an der Kathode neben freiem Kali bloß Wasserstoff, an der Anode von Platin dagegen die Oxydationsproducte des Amyloxydes auftreten. Mit der Phosphorsäure wandert daher hier das Amyloxyd. In analoger Weise wird in unserem Falle das basische Wasseratom übergeführt. Das Salz lässt sich als Doppelsalz deuten $\frac{PO_5}{3} HO + 2 \cdot \frac{PO_5}{3} NaO$ oder $\frac{1}{2} (\frac{PO_5}{3} HO) + \frac{PO_5}{3} NaO$, welches analog dem gelben Blutlaugensalze $(Fe Cy + 2 Cy K \text{ oder } \frac{Cy Fe}{2} + Cy K = (\frac{Cy Fe}{2} + Cy) K)$ sich spaltet in $(\frac{1}{2} (\frac{PO_5}{3} HO) + \frac{PO_5}{3} + O)$ und Na oder $(\frac{PO_5}{2} + HO + O)$ und Na. Der Beweis

für die Ueberführung des Wasseratoms lässt sich hier nicht direct, wie beim Amyloxyd, durch die Analyse führen, da Wasser auch das Lösungsmittel bildet. Indirect geht er aber aus dem Umstände hervor, dass an der Berührungsfläche mit dem $Cl Na$ kein pyrophosphorsaures Natron entsteht, was man bei der ersten Deutung erwarten müfste.

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 99, S. 66.

Die Berechnung der Ueberführungen, welche die Tabelle enthält, wurde in bekannter Weise unter der Annahme

§. 53. Saures phosphorsaures Kali

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von ClK		
	wog	gab	enth. H auf 1 Th. Salz	wog	gab	Gewicht in A
I	11,2885	{ 1,0864 P 2 Mg { 0,8177 S K	7,59	7,6615	1,2247 Cl K	10,797
II	10,4752	{ 0,7667 P 2 Mg { 0,576 S K	10,306	11,1743	1,3106 "	10,7167

Die Elektrolyse wurde in demselben Apparate Fig. I Taf. VI und nach demselben Verfahren, wie im vorigen Paragraphen, ausgeführt, nur war das Kochsalz im Gläschen *A* durch Chlorkalium ersetzt. Die Analyse war ebenfalls die nämliche. Da ich alle Regeln, welche in unseren Handbüchern der analytischen Chemie für die Bestimmung der Phosphorsäure als $\text{PO}_5 \cdot 2\text{MgO}$ angegeben sind, sorgfältig beachtet und das Salz mehrmals umkristallisiert hatte, so muß ich die nicht unbeträchtliche Abweichung meiner Zahlen von denjenigen, welche die Formel verlangt, auf Rechnung der analytischen Methode setzen, und glaube, daß der Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak hier viel Kali enthält. Vor der Elektrolyse gab nämlich die Lösung I 0,69492 Gr. PO_5 statt 0,6658 Gr., wenn für das gefundene Kali der Betrag eines Aequivalentes PO_5 berechnet wird; und ähnlich wurden in der Lösung II 0,49042 Gr. PO_5 statt 0,469 Gr. erhalten.

In dem ersten Versuche fanden sich nach der Elektrolyse in *A* und *B*, wenn von dem Cadmium, welches die Anode verloren, abgesehen wird, 25,0911 Gr. Flüssigkeiten, welche nach Abzug der Lösung von ClK und ihres Kaligehaltes ergeben:

14,2941 Gr. mit 1,06385 Gr. PO_5 und 0,25494 Gr. KO.

ausgeführt, dass ein Atom HO mit dem halben Atom PO_5 zur Anode wanderte.

$$(\text{PO}_5 \cdot \text{KO} + 2\text{HO}) = (\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}) \cdot \text{K}.$$

Reduc. Ag	Lösungen in A u. B n. d. El. mit Ausschluß des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	K	$(\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O})$
0,995	25,0911	$\begin{cases} 1,6632 \text{ P } 2 \text{ Mg} \\ 2,4857 \text{ S K} \end{cases}$	0,723	0,277
0,6594	24,4785	$\begin{cases} 1,1871 \text{ P } 2 \text{ Mg} \\ 1,8533 \text{ S K} \end{cases}$	0,734	0,266

In der unveränderten Lösung ist diese Quantität KO verbunden mit 0,40032 Gr. PO_5 , so dass ein Ueberschuss an PO_5 im Betrage von 0,66353 Gr. sich herausstellt. Dem reducirten Silber ist aber aequivalent 0,6535 Gr. PO_5 . Ein volles Aequivalent PO_5 wird daher neben O in unserem Salze an der Anode frei, und ein ganzes Aequivalent K erscheint an der Kathode und erzeugt da selbst durch Wasserzerersetzung H und KO. *Das basische Wasser erleidet keine Spaltung.*

Das nämliche Resultat liefert der Versuch II. Nach der Elektrolyse finden sich auf Seite der Anode 0,75933 Gr. PO_5 neben 0,20896 Gr. KO. Letztern entsprechen in der unveränderten Lösung 0,32868 Gr. PO_5 . Der Ueberschuss an PO_5 beträgt daher 0,43065 Gr., während dem reducirten Silber aequivalent ist 0,43309 Gr.

Wie im vorigen Paragraphen könnte man nach diesen Ergebnissen sich veranlaßt sehen, das sämmtliche Wasser des Salzes als Krystallwasser zu deuten und die einfache Spaltung in K und $(\text{PO}_5 + \text{O})$ anzunehmen. Die Gründe, welche mich vorher gegen diese Auffassung bestimmten, gelten auch hier und machen es wahrscheinlich, dass die beiden Atome basisches Wasser an der Bewegung des $(\text{PO}_5 + \text{O})$ zur Anode theilnehmen. Unsere Verbindung lässt

sich wieder als Doppelsalz interpretiren, von der Formel $2\left(\frac{\text{PO}_5}{3}\text{HO}\right) + \frac{\text{PO}_5}{3}\text{KO}$, welches sich bei der Elektrolyse zerlegt in: K und $\left\{2\left(\frac{\text{PO}_5}{3}\text{HO}\right) + \frac{\text{PO}_5}{3} + \text{O}\right\}$ oder K und

§. 54. Saures phosphorsaures Natron

Lösung vor der Elektrolyse			Lösung von Cl Na		
wog	gab	enthiebt H auf 1 Th Salz	wog	gab	Gewicht in A
9,2732	$\left\{1,2845 \text{ P } 2\text{Mg } 0,8078 \text{ S Na}\right.$	5,707	9,7177	1,9385Cl Na	11,3286

Apparat und Verfahren stimmen vollständig mit denen, welche in den beiden vorhergehenden Paragraphen beschrieben sind, überein. Die Flüssigkeiten in A und B ergeben, nachdem die Gewichte der Kochsalzlösung und ihres Natrongehaltes abgezogen sind, 14,8091 Gr. Lösung mit 1,5018 Gr. PO_5 und 0,41435 Gr. NaO . Mit dieser Natronmenge ist in der unveränderten Lösung bloß ein Aequivalent PO_5 oder 0,9490 Gr., und wenn die für ihre Zusammensetzung gefundenen Zahlen zu Grunde gelegt werden, 0,9652 Gr. PO_5 vereinigt. Der Ueberschufs, welcher die ausgeschiedene Phosphorsäure darstellt, beträgt im ersten Falle 0,5528 Gr., im zweiten 0,5366 Gr. Dem reducirten Silber 0,867 Gr. des Voltameters ist aequivalent 0,5694 Gr. PO_5 . Die Differenz zwischen den beiden letzten Zahlen ist nicht durch die Analyse bedingt, welche, wie oben bemerkt, die Phosphorsäure nicht zu niedrig, sondern zu hoch findet. Ich suche die Ursache in der Beschaffenheit des Salzes. Es war auf gewöhnliche Weise dargestellt, indem man freie Phosphorsäure zur Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron so lange zusetzte, als noch eine Lösung von Chlorbarium getrübt wurde. Diese Flüssigkeit wurde stark eingedampft und unter eine Glocke über concentrirte Schwefelsäure gebracht. Nach längerer Zeit schied sich unser

($\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}$). In diesem Sinne sind die Ueberführungen der Tabelle berechnet und die niedrige Zahl für das so complicirte Anion ist ganz in Einklang mit den Ergebnissen ähnlicher Verbindungen.

($\text{PO}_5(\text{NaO} + 2\text{HO})$ oder ($\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}$) Na).

Reduc. Ag	Lösungen in A u. B n. d El. mit Ausschluß des Cd		Ueberführungen	
	wogen	gaben	Na	($\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}$)
0,8670	26,1377	{ 2,3478 P2 Mg 3,6917 S Na	0,617	0,383

Salz aus, das nochmals umkristallisiert wurde. Da dasselbe jedoch so außerordentlich leicht löslich ist, so gelingt durch diese Operation hier die Reinigung weit weniger, als es sonst der Fall ist.

Das Resultat unserer Elektrolyse ist identisch mit demjenigen, welches das entsprechende Kalisalz ergeben hat. Die elektrische Spaltung trifft nicht die beiden basischen Wasseratome, sondern bloß das Natron. Ich betrachte aus denselben Gründen, die dort entwickelt sind, die Verbindung als Doppelsalz von $2\left(\frac{\text{PO}_5}{3}\text{HO}\right) + \frac{\text{PO}_5}{3}\text{NaO}$, welches vom Strome in Na und $2\frac{\text{PO}_5}{3}\text{HO} + \frac{\text{PO}_5}{3} + \text{O}$ oder in Na und ($\text{PO}_5 + 2\text{HO} + \text{O}$) gespaltet wird, und zweifle keinen Augenblick, daß die biätherphosphorsauren Salze, in welchen die beiden basischen Atome Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten sind, dieselbe Zersetzung erleiden, und daß die beiden Atome Aethyloxyd mit dem Aequivalente PO_5 und O zur Anode wandern.

Die Doppelverbindungen der anderen Sauerstoffsalze mit den Hydraten ihrer Säure, welche gewöhnlich sehr unrichtig als saure Salze bezeichnet werden, zeigten sich in der Lösung sämmtlich, soweit ich sie untersucht, zersetzt. Nach den HH. Favre und Silbermann¹⁾ findet auch keine

1) Ann de chim. et de phys. Ser III, T. 37, pag. 426.

Entwickelung von Wärme statt, wenn verdünnte Lösungen der neutralen Salze und der Säurehydrate mit einander gemengt werden.

§. 55.

Die Spaltung, welche die Doppelsalze durch den Strom erleiden, ist in mehrfacher Hinsicht merkwürdig. Einmal sehen wir hier zuerst die eigentlichen Metalle, welche bis jetzt immer zum negativen Pole wanderten und daher in der herrschenden Elektricitätslehre als die elektropositiven Elemente gelten, zum positiven Pole sich bewegen. Sodann verdient der Umstand Beachtung, daß gerade diejenigen Bestandtheile durch die Elektrolyse getrennt werden, welche, wie die Alkalimetalle, nach der heutigen Verwandtschaftslehre durch die stärkste Kraft gebunden sind, während die schwächsten Verbindungen, die der edlen Metalle, daneben unzersetzt bleiben. Selbst dann, wenn Salze, wie Jodcadmium, im freien Zustande entschieden als Elektrolyte auftreten, also vom Strome zersetzt werden können, bleiben sie hier in Verbindung mit dem Alkalosalz unverändert.

Das Verhalten der Doppelsalze liefert auch unmittelbar die Erklärung, weshalb bei der Elektrolyse der Alkalosalze das schwere Metall, welches von mir stets als positiver Pol benutzt und vom ausscheidenden Anion gelöst wurde, in den concentrirten Lösungen um die Anode bleibt und nicht in die Schichten gelangt, welche in geringer Höhe über derselben sich befinden. Der Strom führt nämlich dasselbe nicht zur Kathode, sondern treibt es der Anode wieder zu, wenn die Diffusion dasselbe davon entfernt. Bei keinen anderen Verfahren können wir daher die Trennungsstelle so nahe der Anode legen, ohne eine Veränderung ihrer Zusammensetzung zu befürchten, und deshalb auf keinem anderen Wege so genaue Bestimmungen der Ueberführungen erhalten.

Es wird von Interesse seyn, die elektrische Spaltung der Doppelsalze bei einer größeren Zahl, als die vorhergehenden Paragraphen enthalten, zu constatiren. Für manche Verbindungen, welche durch das Wasser zersetzt werden,

lassen sich ohne Zweifel andere Lösungsmittel, wie die verschiedenen Alkohole und Aether finden, welche dieselben unverändert aufnehmen. Auch können einzelne in den flüssigen Zustand versetzt und dadurch dem elektrischen Strome zugänglich gemacht werden.

Dass in letzterem Falle die Zersetzung in analoger Weise, wie oben in der wässrigen Lösung eintritt, lässt sich aus einer Arbeit von Deville nachweisen. Bekanntlich hat dieser Chemiker zu gleicher Zeit wie Hr. Bunsen aus dem schon bei 185° C. flüssigen Doppelsalze ($\text{Cl}_3\text{Al}_2 + \text{Cl Na}$) durch die Elektrolyse Aluminiummetall gewonnen. Das Salz wurde in einem Tiegel, welcher einen porösen Thonzyylinder enthielt, geschmolzen. Innerhalb des letzteren befand sich die Anode von Kohle, außerhalb war ein Platinblech als Kathode aufgestellt. Deville¹⁾ beschreibt den Vorgang, der sich hier bei dem Durchleiten des Stromes einstellt, also:

»L'aluminium se dépose avec du sel marin sur la lame de platine; le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégage dans le vase poreux: des fumées se produisent, et on les détruit en introduisant de temps en temps du sel marin sec et pulvérisé dans le vase poreux. Ce sel se transporte pendant l'opération au pôle négative en même temps que l'aluminium.«

Offenbar zerfällt das Doppelsalz in Natrium, welches am negativen Pole Aluminium reducirt und Kochsalz auf dem Bleche erzeugt, und in Aluminiumchlorid und Chlor, welche am positiven Pole frei werden. Das Aluminiummetall ist daher ein secundäres Product und in derselben Weise, wie beim Wöhler'schen Verfahren, dargestellt.

Die Zahl der Doppelsalze, welche wir dem Strome unterwerfen können, wird stets eine verhältnismäsig kleine bleiben, da die meisten ohne Zersetzung sich weder lösen, noch schmelzen lassen. Um den Uebergang zu den Ergebnissen und Schlüssen der nächsten Paragraphen noch mehr zu vermitteln, hätte ich gerne solche Doppelsalze für die

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. 43, p. 29.*

Elektrolyse benutzt, deren beide Metalle in dem chemischen Charakter sich möglichst nahe stehen, und richtete deshalb meine Aufmerksamkeit auf diejenigen, welche zwischen den Verbindungen des Kaliums und Natriums bekannt sind. Allein die Diffusionsverhältnisse, welche Hr. Graham für dieselben ermittelte, die Erfahrungen, welche die HH. Favre und Silbermann in ihren Arbeiten über die Wärmeentwicklung machten, so wie die Resultate, welche die Lösung von weinsaurem Kalinatron Hrn. Pasteur ergab, zeigen, wie sie in der wässerigen Lösung nicht fortbestehen, und ließen daher kein lohnendes Ergebnis erwarten. Da Silber von vielen Chemikern den Alkalimetallen, insbesondere dem Natrium nahe gestellt wird, so kann Cyan Silber-Cyannatrium, welches sich ohne Zweifel wie das unter-

J o d c a d -

No.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthiebt H auf 1 Th. Salz
I			7,4795	3,3935 JAg	1,8313
II	1,2551	11° C	12,1063	3,8372 JAg 1,0492 Cd O	3,04
III	1,1854	11 ,8	10,6284	2,5873 JAg	4,277
IV	1,0456	11 ,2	11,2268	0,754 "	18,12
V			112,461	2,0462 "	69,60
VI	1,005	10	117,6955	0,9013 "	166,74

Sämmtliche Elektrolysen, welche von jetzt an vorkommen, wurden in dem Apparat Fig. 2, Taf. VI, vorgenommen; die Lösung um die Anode diente stets zur Analyse.

Bei den Versuchen mit Jodcadmium brauchte blofs der Judgehalt als JAg ermittelt zu werden, da die Lösung immer neutral nach der Elektrolyse ist. Die Anode von amalgamitem Cadmium erfährt einen Verlust, die Kathode einen Gewinn an Cd, welche stets dem im Voltameter reducirten Silber aequivalent sind.

suchte Kalisalz bei der Elektrolyse spaltet, als eine solche Verbindung angesehen werden. Ich habe sehr bedauert, daß für die Cyanverbindungen der schweren Metalle ein nichtleitendes Lösungsmittel fehlt, und dieselben deshalb dem Strome nicht zugänglich gemacht werden können.

§. 56.

Durch das Studium der Doppelsalze sind wir vorbereitet, um die auffallenden Ergebnisse, welche die Haloidsalze des Cadmiums und Zinks bei der Elektrolyse liefern, richtig zu deuten.

Sehr früh lag mir ein Theil der unten folgenden Ueberführungsverhältnisse vor und zwang mich, diesen Arbeiten die Ausdehnung zu geben, welche sie gegenwärtig angenommen haben.

m i u m (J Cd).

Reduc. Ag	Lösung um die Anode n. d. El mit Ausschl. d. Cd v. d. Anode		Ueberführungen	
	wog	gab	Cd	J
0,3464	18,3848	9,036 J Ag	-0,258	1,258
0,6712	16,7452	{ 6,722 1,4421 Cd O	-0,192	1,192
0,6694	16,0397	5,3443 J Ag	-0,148	1,14
0,3868	13,8024	1,6833 "	0,069	0,931
0,2235	222,0708	4,3502 "	0,358	0,642
0,3281	220,3695	2,1236 "	0,387	0,613

Nur bei der Lösung II machte ich eine Ausnahme und bestimmte auch den Gehalt an Cadmium, um jedem Zweifel zuvorzukommen. Nachdem der Ueberschuss des zur Fällung zugesetzten Silbers durch Jodwasserstoff entfernt war, wurde das Filtrat in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand geglüht und das bleibende Cd gewogen.

Ich will, um jedes Mißverständnis der Zahlen in der Tabelle zu verhindern, die Berechnung der Ueberführung für diese Lösung durchführen.

Vor der Elektrolyse fanden sich in

12,1063 Gr.:
2,0736 Gr. J
<hr/>
10,0327
0,9180 Gr. Cd.
<hr/>
9,1147 Gr. Wasser.

Dem erhaltenen J Ag entspricht als ein Aequivalent Cadmium, wenn Cd = 56 ist, 0,9135 Gr. Cd.

Der Strom reducirt 0,6712 Gr. Ag, welches mit 0,78917 Gr. J und 0,34771 Gr. Cd aequivalent ist. Auf dem Silberkegel, der als Kathode diente, fand sich 0,3498 Gr. Cd niedergeschlagen und die Anode von amalgamirtem Cadmium hatte eingebüsst 0,3486 Gr.

Der Strom musste unterbrochen werden, weil die Lösung an der Anode so concentrirt worden war, daß auf letzterer das Salz sich absetzte.

Die Lösung um die Anode enthielt nach der Elektrolyse in:

17,0938 Gr.
3,6325 Gr. J
<hr/>
13,4613
1,6104 Gr. Cd.
<hr/>
11,8509 Gr. Wasser.

Dem Jod entspricht 1,6005 Gr. Cd nach den Aequivalenten. In den 1,6104 Gr. Cd sind die 0,3486 Gr. Cd einbegriffen, welche die Anode verlor und welche abzuziehen sind. Es bleiben 1,2618 Gr. Cd.

Die 11,8509 Gr. Wasser führten vor der Elektrolyse 2,69606 Gr. J und 1,19364 Gr. Cd.

Es stellt sich daher für beide Bestandtheile eine Vermehrung heraus.

Die Zuführung des Jods beträgt 0,93644 Gr. oder
 $\frac{93644}{78917} = 1,187$

und die Zuführung des Cd ist 0,06816 Gr. oder
 $\frac{6816}{34771} = 0,196$.

Die beiden Ueberführungszahlen haben zur Differenz die Einheit, wenn die Analyse ohne Fehler ausgeführt wird.

Die Zahlen, welche die concentrirteren Lösungen des Jodcadmiums Nr. I, II, III liefern, weichen von den bis jetzt erhaltenen wesentlich ab. Wir finden hier *von beiden Bestandtheilen* an der Anode nach der Elektrolyse eine Vermehrung, welche, da die mittlern Schichten ihre Zusammensetzung bewahrten, an der Kathode eine gleich große Verminde-
rung bedingt.

Wollten wir dieses Ergebnis, wie früher deuten, so hätten sich beide Ionen, Jod wie Cadmium, zur Anode in der Weise bewegt, daß ersteres eine größere Strecke, als den Abstand zweier Salzmoleküle, jedesmal zurücklegt und erst dann das Metall einholt, das in der nämlichen Richtung nur weit langsamer wandert. In der Lösung I z. B. würde sich Jod bei der jedesmaligen Trennung und Wiedervereinigung ungefähr um $1\frac{1}{4}$, Cadmium um $\frac{1}{4}$ des Abstandes zweier Salzmoleküle der Anode nähern.

Offenbar ist diese Deutung zurückzuweisen und eine andere aufzusuchen.

In dem Doppelsalze (JCd + JK) bewegte sich das Cadmium mit dem gesamten Jod zur Anode; in den verdünnten Lösungen des Jodcadmium zeigt das Cadmium das gewöhnliche Verhalten der Metalle und wandert zur Kathode, indem es etwa $\frac{2}{3}$, und Jod $\frac{5}{3}$ des Abstandes zweier Salzmoleküle zurücklegt.

Ein großer Theil der Chemiker nimmt gegenwärtig in vielen elementaren und zusammengesetzten Gasen die Atome zu zwei und zwei vereinigt an, mit anderen Worten: er statuiert, was der älteren Schule als eine Absurdität erscheint, chemische Verbindungen zwischen gleichartigen Stoffen. Jedem, der sich genauer mit den Verhältnissen der Lösungen beschäftigt, drängen sich die Analogien, welche zwischen den aufgelösten und gasförmigen Körpern bestehen, unwillkürlich auf.

Obige Resultate zwingen mich, in den concentrirten Lösungen Doppelsalze anzunehmen, welche aus zwei Aequi-

valenten $J \text{Cd}$ bestehen und sich gegen den Strom wie die aus zwei verschiedenen Metallen constituirten verhalten. Sie spalten sich während der Elektrolyse in ($J \text{Cd} + J$) und Cd . Zur Hälfte wandert das Cadmium zur Kathode und ist im Sinne der herrschenden Elektricitäts-Theorie elektropositiv, zur anderen Hälfte geht es mit dem gesamten Jod zur Anode. Stehen hierbei die zurückgelegten Wege z. B. in dem Verhältnis von 2 zu 3, so ergeben sich annähernd die Ueberführungen der Lösung II: Auf ein Aequivalent Jod, welches an der Anode frei wird, beträgt die Zuführung des selben $2 \cdot \frac{2}{3}$ oder 1,2, und an demselben Pole findet sich eine Vermehrung des Cadmiums im Betrage von $\frac{2}{3} - \frac{2}{3}$ oder 0,2 derjenigen Quantität, welche, mit J aequivalent, an der Kathode frei wird.

Die bedeutende Abhängigkeit der Ueberführungszahlen von der Concentration der Lösung erklärt sich in derselben Weise, wie bei dem Doppelsalze ($J \text{Cd} + JK$). Mit der Zunahme des Wassers zerfallen die Doppelatome in immer wachsender Zahl in die einfachen, der Strom wird daher immer mehr von den einfachen geleitet, welche bei starken Verdünnungen allein vorhanden sind.

Nur durch diese Deutung vermag ich den Thatsachen gerecht zu werden, und stehe nicht an, dieselbe auf das Verhalten sämmtlicher Salze, welche zur Magnesiagruppe gehö-

§. 57. Chlorcad-

No.	Spec. Gew.	Temp.	Lösung vor der Elektrolyse		
			wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz
I	1,5704	10,6°	15,8744	10,9635 Cl Ag	1,2724
II	1,5681	9,8	10,0081	6,9217 »	1,2692
III	1,5657	6,8	12,9366	8,8857 »	1,2848
IV	1,3899	7	12,0854	6,3578 »	1,9832
V	1,2891	9,6	8,4623	3,5322 »	2,7588
VI	1,2415	9,5	11,0054	3,9658 »	3,3553
VII			10,598	2,460 »	5,7611
VIII	1,009	7,8	117,1072	1,8432 »	98,708
IX	1,0045	10,5	117,6805	0,9578 »	191,82

ren, zu übertragen. Die schon früher für einen Theil derselben angegebenen Ueberführungen sind ebenfalls in hohem Grade von der Concentration abhängig und würden, wenn noch concentrirtere Lösungen in hinreichender Ausdehnung untersucht werden könnten, für das Anion ebenfalls die Einheit übersteigen. Auch die Lösungen von Cl_{fe}, Cl_{al}, und Cl_(Ü) dürften Doppelatome enthalten. Die Kalium- und Ammoniumsalze lieferten Ueberführungszahlen, welche fast unabhängig von der Wassermenge bleiben, so dass diese Salze selbst in den concentrirtesten Lösungen nicht zu Doppelverbindungen zusammentreten. Für die Natrium- und Baryumverbindungen werden die gefundenen Zahlen bereits denjenigen der Magnesiagruppe ähnlicher. Ich bin jedoch weit entfernt, mit dieser Auffassung die kleinen Unterschiede in den Ueberführungen erklären zu wollen, da sehr verschiedene andere Ursachen die Abänderungen, die mit der Zunahme des Lösungsmittels eintreten, bedingen können.

Ich hoffe durch die Widerstandsbestimmungen weitere Aufschlüsse über unsere Verhältnisse zu gewinnen. Durch diese zweite Art, wie sich die Ueberführungszahlen deuten lassen, bleibt es zunächst in vielen Fällen unentschieden, welcher Anteil auf Rechnung der verschiedenen Geschwindigkeit kommt, und wie weit sie von der Gruppierung zu complexen Atomen abhängen.

m i u m (Cl Cd).

Reduc. Ag	Lösung um die Anode n. d. El mit Ausschluss d. Cd v. d. Anode		Ueberführungen	
	wog	gab	Cd	Cl
0,7978	20,0109	14,7076 Cl Ag	- 0,015	1,015
0,7688	15,4307	11,5273 »	- 0,016	1,016
0,9608	15,6969	11,851 »	- 0,014	1,014
1,7345	14,311	9,3383 »	0,127	0,873
1,1206	16,5406	7,9993 »	0,221	0,779
0,5492	12,5705	5,0661 »	0,228	0,772
1,0176	11,6584	3,6852 »	0,256	0,744
0,5856	219,6395	4,020 »	0,275	0,725
0,5338	221,8707	2,3078 »	0,292	0,708

Die Lösung III ward in dem Apparat §. 9 dem Strome unterworfen, während die Kathode von Salzsäure umgeben war. Für die übrigen Lösungen diente die Vorrichtung Fig. 2, Taf. VI.

Erst bei sehr hohen Concentrationen werden bei unserem Salze die Ueberführungen für Chlor grösser als die Einheit; sie vermindern sich außerordentlich rasch mit der Zunahme des Wassers. Ich würde diese concentrirten Flüssigkeiten

§. 58. J o d -

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz	
I	11,4604	10,1418 J Ag	0,6643	2,0251
II	11,205	4,7736 "	2,457	2,1254
III	115,896	1,4988 "	112,886	0,4152

Bei der Lösung I fanden sich um den Silberkegel 0,6172 Gr. Zn; keine Spur Wasserstoff tritt in den neutralen Zink-salzen auf. Die Anode von amalg. Zn verlor 0,6194 Gr., während dem reducirten Silber 0,6107 Gr. Zn aequivalent sind. Dafs die gefundenen Gewichte Zn etwas grösser sind, röhrt von der oberflächlichen Oxydation des unedelen Mettals her.

§. 59. C h l o r -

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthalt H auf 1 Th. Salz	
I	9,9944	5,5847 Cl Ag	2,7736	1,7966
II	118,652	1,0698 "	332,87	0,4322

In Nr. I wog das Zink, welches am Silberkegel reducirt war, 0,5443 Gr. und der Verlust der Anode von amalg-

nie benutzt haben, wenn ich nicht, durch Jodecadmium aufmerksam gemacht, unsere Verhältnisse hier absichtlich aufgesucht hätte. Es fällt mir nicht ein, eine Erklärung der Zahlen im Einzeln zu wagen, und ich begnige mich herzuheben, dass J Cd wasserfrei aus der Lösung krystallisiert, Cl Cd dagegen zwei Atome Krystallwasser bindet.

Ich zweifle nicht, dass die wässerige Lösung von Bromcadmium ähnliche Zahlen ergeben wird.

z i n k (J Zn).

Lösung um die Anode n. d. El.
mit Ausschluss des Zn von d. Anode

		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	J
23,1263	23,0408 J Ag	- 0,157	1,157
15,898	9,4364 "	0,273	0,727
220,8485	3,4625 "	0,325	0,675

Bei II betrug der Gewinn der Kathode 0,6597 Gr. Zn, der Verlust der Anode aber 0,638 Gr. Zn, während dem reducirten Ag entsprechen 0,610 Gr. Zn. Bei der sehr verdünnten Lösung III entwickelte sich ebenfalls keine Spur Wasserstoff, doch war das reducirete Zink nicht mehr wägbar, weil es nicht mehr cohärent sich ausschied, sondern eine grosse Oberfläche annimmt und stark oxydirt wird.

z i n k (Cl Zn).

Lösung um die Anode n. d. El.
mit Ausschluss des Zn von der Anode

		Ueberführungen	
wog	gab	Zn	Cl
15,9344	11,1014 Cl Ag	- 0,08	1,08
218,975	2,3756	0,300	0,700

mirtem Zink betrug 0,5435 Gr., während dem im Voltameter reduciren Silber entsprechen 0,5418 Gr. Zn.

Die Zinksalze, welche den Verbindungen des Cadmiums im chemischen Charakter so nahe stehen, zeigen daher in der wässerigen Lösung ähnliche Ueberführungen, obgleich ihr Verhalten zum Wasser selbst wesentlich abweicht. Jodzink und Chlorzink sind ja bekanntlich äußerst zerfließliche Salze.

J o d c a d m i u m

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enth. Alkohol auf 1 Theil Salz	
I	5,8019	3,5367 J Ag	1,107	0,2252
II	11,0712	5,9394 »	1,394	0,3328
III	4,880	2,3257 »	1,695	0,3959
IV	16,609	6,6888 »	2,190	0,3682
V	22,3308	8,2752 »	2,466	0,3233
Va	14,1599	5,2481 »	2,466	0,3247
VI	10,5435	1,4446 »	8,375	0,3083
VII	22,6506	0,7611 »	37,229	0,1389

Die Ueberführungen sind in allen untersuchten Lösungen für beide Bestandtheile zur Anode gerichtet und sehr beträchtlich. Die Cadmium-Anode belegte sich daher in den concentrirtesten Lösungen bald mit festem Salz. Ich mußte den Strom alsdann unterbrechen und mich hier mit verhältnismäßig kleinen Quantitäten von zersetzm. Salze begnügen. Ich brauche wohl kaum zu bemerken, daß die Lösung neutral bei der Elektrolyse bleibt, und der Verlust, den die Anode von amalgamirten Cadmium erleidet, dem reducirtten Silber aequivalent ist.

Die alkoholischen Lösungen leiten den Strom bedeutend schlechter, wie die wässerigen. Für die benutzten verdünnten Lösungen mußte die Kette von 10 kleinen Grove'schen Bechern 1 bis 2 Tage wirksam bleiben, um die obigen Zersetzung zu liefern.

§. 60.

Die Haloëdsalze unserer beiden Metalle sind mit Ausnahme des Chlorcadniuns in *Alcohol absolutus* leichtlöslich.

Ich habe daher nicht unterlassen, diese Lösungen dem elektrischen Strome zu unterwerfen, und den Apparat Fig. 2, Taf. VI benutzt, nachdem er mit einem luftdicht schließenden Messingdeckel, dessen Einrichtung unmittelbar aus der Zeichnung hervorgeht, versehen worden war.

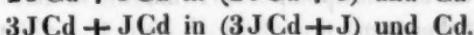
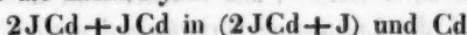
(in Alkohol absolutus gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El.
mit Ausschluß des Cd von der Anode

Überführungen

wog	gab	Cd	J
15,6432	10,1469 J Ag	— 1,102	2,102
14,9238	8,9425 "	— 1,001	2,001
14,2713	7,9334 "	— 0,909	1,909
25,0165	11,168 "	— 0,848	1,848
32,4419	12,9992 "	— 0,827	1,827
32,9608	13,1932 "	— 0,819	1,819
10,8099	2,4332 "	— 0,552	1,532
29,2835	1,3744 "	— 0,318	1,318

Um die Zahlenverhältnisse der Tabelle zu begreifen, haben wir in den concentrirten alkoholischen Lösungen *Complexe von mehr als zwei Atomen JCd* zu statuiren, *wenigstens drei derselben zu einem Moleküle vereinigt* uns vorzustellen. Dieselben werden gespalten analog dem doppelt chromsauren Kali oder den Doppelsalzen, welche mehre Atome Quecksilberchlorid mit einem Atome Chlorkalium bilden. Wie $2\text{CrO}_3 + \text{KO}$ sich zerlegt in $(2\text{CrO}_3 + \text{O})$ und K, wie $2\text{HgCl} + \text{ClK}$ und $4\text{HgCl} + \text{ClK}$ sich spalten in $(2\text{HgCl} + \text{Cl})$ und K sowie $(4\text{HgCl} + \text{Cl})$ und K, so zersetzt oben die Elektrolyse:



Mit der Zunahme des Alkohols zerfallen diese Complexe immer mehr und gehen in einfachere über.

§. 61. J o d z i n k

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthalt Alkohol auf 1 Th. Salz	
I	11,2583	10,9106 J Ag	0,5197	0,7200
II	8,3643	7,2159 »	0,7072	0,9092
III	9,7693	5,6792 »	1,5335	0,7692
IIIa	9,8044	5,6982 »	1,5341	0,6159
IV	7,7953	1,9350 »	4,9334	0,1550
V	16,686	1,4334 »	16,144	0,1801

Die Lösung I war so concentrirt, dafs am Schlusse der Elektrolyse die Anode mit festem Salz sich bedeckt hatte, und etwas Jod unverbunden blieb. Der Verlust der Anode

§. 62. C h l o r z i n k

No.	Lösung vor der Elektrolyse			Reduc. Ag
	wog	gab	enthalt Alkohol auf 1 Th. Salz	
I	7,7548	5,9776 Cl Ag	1,7355	0,9382
II	5,7719	1,5628 »	6,788	0,5425

Die Anode von amalgamirtem Zink verlor bei I 0,2886 Gr., und bei II 0,1708 Gr., während dem reducirten Silber als Aequivalente Zn bezüglich entsprachen 0,28294 Gr. und 0,1636 Gr. Jodzink und Chlorzink sind für die Versuche, welche uns beschäftigen, sehr unangenehme Stoffe, da ihre Entwässerung so grosse Schwierigkeiten bietet. Ich erhitze die Salze in einer Retorte, aus welcher Luft und Wasserdampf durch die Luftpumpe fortwährend entfernt wurden. Erst beim Schmelzen, was oberhalb 350° C. erfolgt, wurden sie wasserfrei und begannen unter diesen Umständen sich zu verflüchtigen. Es ist unmöglich, die Zersetzung eines kleinen Theiles und die Bildung von Zinkoxyd zu ver-

(in Alcohol absolutus gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El.
mit Ausschluß des Zn von der Anode

Ueberführungen

wog	gab	Zn	J
21,4978	22,2021 J Ag	— 1,161	2,161
18,6954	18,0105 »	— 1,008	2,008
14,582	10,345 »	— 0,711	1,711
14,6582	10,0106 »	— 0,705	1,705
10,5782	2,989 »	— 0,254	1,254
30,1499	2,8703 »	0,253	0,747

betrug 0,2168 Gr., während dem reducirten Silber 0,2171 Gr.
Zn aequivalent sind.

Bei II verlor die Anode von amalg. Zn 0,2786 Gr., während
dem Silber entsprachen 0,2742 Gr. Zn.

(in Alcohol absolutus gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El.
mit Ausschluß des Zn von der Anode

Ueberführungen

wog	gab	Zn	Cl
12,9579	11,7862 Cl Ag	— 0,998	1,998
9,9179	3,6954 »	— 0,538	1,538

hindern. Beim Lösen in *Alcohol absolutus* tritt eine beträchtliche Erwärmung ein, da sich, wie Graham gezeigt, Alkoholate bilden. Jodcadmium scheidet sich dagegen auch aus dem Alkohol aus, ohne von dem Lösungsmittel einen Theil zu binden.

Die alkoholischen Lösungen der Zinksalze sind trotz der starken Concentration sehr schlechte Leiter. Die Kette von 10 kleinen Grove'schen Bechern mußte 2 bis 3 Tage geschlossen bleiben, um obige Zersetzung hervorzubringen.

§. 63.

Jodcadmium habe ich noch in einer dritten Flüssigkeit gelöst und untersucht. Unser Salz wird nämlich von Amyl-

alkohol aufgenommen. Die Flüssigkeit leitet aber noch schlechter, wie die früheren, so dass in 45 Stunden von

J o d c a d m i u m

Lösung vor der Elektrolyse		enthalt Alkohol auf 1 Th JCd	Reduc. Ag
wog	gab		
5,1517	1,5836 J Ag	3,179	0,097

Die Anode von amalgamirtem Cadmium verlor 0,0539 Gr., während dem reducirten Silber aequivalent ist 0,0503 Gr.

Ich lege hier die höchste Ueberführung vor, welche meine Versuche ergeben haben. Trotz des äußerst schwachen Stromes konnte man deutlich die verdünnte Lösung am negativen Pol aufsteigen, die concentrirtere am positiven niedersinken sehen. An der Anode erschien bald festes Salz, welches sich jedoch nicht dicht anlegte. Der Zutritt der Lösung zur Oberfläche des Metalles wurde daher nicht verhindert, und der Strom konnte fortduern.

§. 64.

Bei den Bestimmungen, welche dem Leser jetzt vorliegen, bemühte ich mich, so viel als möglich, alle Arten von Verbindungen, die mir als Elektrolyte bekannt geworden sind, und von welchen ich mir Material verschaffen konnte, zu berücksichtigen.

Es sey gestattet, die erhaltenen Resultate zusammenzustellen und mit den schon von anderen Forschern, insbesondere von Faraday, ermittelten zu vereinigen, damit wir an dieser Stelle einen Ueberblick gewinnen.

Als Typen der Elektrolyte, um diesen beliebten Ausdruck zu gebrauchen, können die sogenannten *basischen Oxyde* dienen, denen wir die Formel MO geben. Sind nämlich neben einem Aequivalente Sauerstoff nicht 1 Aequivalent Metall, sondern 2 oder $\frac{2}{3}$ vorhanden, so betrachten wir dieses Multiplum mit Gerhardt als ein zweites Aequivalent des

10 Grove'schen Elementen bloß 0,097 Gr. Ag reducirt wurden.

(in Amylalkohol gelöst).

Lösung um die Anode n. d. El.
mit Ausschluß des Cd von der Anode

Ueberführungen

wog	gab	Cd	J
11,498	3,9189 J Ag	- 1,3	2,3

selben Metalles und unterscheiden es durch kleine Buchstaben von dem gewöhnlichen, z. B. $2\text{CuO} = \text{cuO}_{\frac{1}{2}} \text{FeO} = \text{feO}$.

Die nichtbasischen Oxyde sind keine Elektrolyte. Diese Bemerkung muß vorläufig genügen, in dem eine genauere Definition der beiden Classen erst durch die Zusammenstellung selbst gewonnen werden wird.

Die Ionen unserer Typen sind unmittelbar in der Formel gegeben und können durch andere Stoffe von elementarer, wie zusammengesetzter Natur ersetzt werden, ohne daß der elektrolytische Charakter verloren geht.

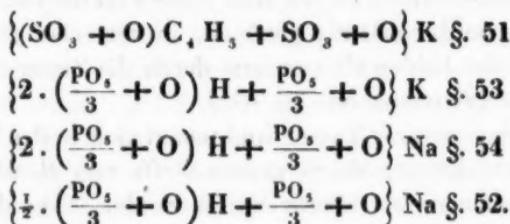
Ich betrachte zuerst die Vertretung des Anions.

Der Sauerstoff kann sich mit anderen Oxyden insbesondere mit sämmtlichen Säuren paaren und es entstehen so sehr mannichfältige zusammengesetzte Ionen.

Diese Paarung erfolgt in den meisten Fällen nach gleichen Aequiv.: $(\text{SO}_3 + \text{O})\text{K}$, $(\text{NO}_3 + \text{O})\text{Na}$ $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 + \text{O})\text{Ag}$. $(\text{SO}_3 + \text{O})\text{Fe}$, $(\text{PO}_3 + \text{O})\text{Na}$ (§. 42) $(\text{CrO}_3 + \text{O})\text{K}$ (§. 8) etc. Es können aber auch mehrere Aequiv. Säure neben einem Aquiv. Sauerstoff vorhanden seyn, wie $(2\text{CrO}_3 + \text{O})\text{K}$ (§. 9). Ja es kommen halbe und drittel Aequiv. vor $(\frac{\text{PO}_3}{2} + \text{O})\text{Na}$ §. 40, $(\frac{\text{PO}_3}{3} + \text{O})\text{Na}$ §. 41.

Die wichtige und große Classe der Sauerstoffsalze ist hiermit unserem Gebiete einverleibt.

Die Paarungen des Sauerstoffs mit den sauren Oxyden können wieder weiter mit Sauerstoffsalzen zusammenentreten und zusammengesetzte Anionen einer höheren Ordnung erzeugen. Die Doppelsalze im eigentlichen Sinne des Wortes, die Verbindungen nämlich zwischen zwei Sauerstoffsalzen, liefern uns diese Anionen. Die Flüssigkeiten, welche diese Doppelsalze lösen, zersetzen die meisten gleichzeitig. Wegen dieses Umstandes vermochte ich kein Beispiel zu liefern, in welchem das gepaarte Sauerstoffsalz ein eigentliches Metall enthält. Ich musste mich mit den Fällen begnügen, bei welchen in dem gepaarten Salze ein Alkoholradical oder Wasserstoff vorkommt. Diese Paarung erfolgt wieder bald mit einem, bald mit mehreren Aequivalenten, bald mit einfachen Bruchtheilen eines solchen:



Der Sauerstoff unserer Typen paart sich aber nicht nur mit anderen Oxyden, damit neue Anionen entstehen, sondern kann auch vollständig durch andere Stoffe vertreten werden.

Die einfachen Salzbildner (Cl, Br, J, F), wie die zusammengesetzten ($\text{C}_2\text{N}=\text{Cy}$, C_2NS) übernehmen seine Rolle als Anion, wenn sie mit den basischen Metallen sich verbinden:

K Cl, Ca Cl, cu Cl, K Cy, fe Cl §. 30, al Cl §. 31, Pb F.

Auch der Schwefel¹⁾ erscheint als Anion in denjenigen Verbindungen, welche keine metallischen Leiter sind:

Ag S, cu S, K S.

Ersetzen dagegen die Salzbildner oder der Schwefel in den nichtbasischen Oxyden den Sauerstoff, sey es vollständig oder zum Theil, so entstehen wieder Isolatoren.

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 1.

Wie die Oxyde, so vereinigen sich die Schwefel- Fluor- Cyan- Chlor- Brom- Jod- Verbindungen unter einander.

Von dem Schwefel kennen wir Doppelverbindungen, welche vollständig unseren gewöhnlichen Sauerstoffsalzen entsprechen und anstatt des sauren und basischen Oxydes die aequivalenten Schwefelungsstufen enthalten. Berzelius, der eine grosse Zahl derselben darstellte und untersuchte, bringt sie allein in Parallele mit den Sauerstoffsalzen und bezeichnet ihre Bestandtheile als Sulfurete und Sulfide. Bei dem Fluor liegen ebenso unzweideutig eine Anzahl solcher Verbindungen vor. Ich zweifle keinen Augenblick, daß dieselben während der Elektrolyse wie die Sauerstoffsalze sich spalten, daß das basische Metall am negativen, der Schwefel oder das Fluor nebst der zweiten Verbindung an dem positiven Pole frei werden. Die analytischen Schwierigkeiten machen den experimentellen Beweis mühsam und hielten mich ab, ein Beispiel aus dieser Classe zu wählen. Bei Chlor, Brom, Jod, Cyan sind jene Verbindungen so gut wie unbekannt. Berzelius¹⁾ ist geneigt, die Möglichkeit ihrer Existenz in Frage zu stellen, und benutzt dies als ein wichtiges Argument gegen die Theorie von Bonsdorff, welcher bekanntlich die Verbindungen der Jodide, Chloride, Bromide wie der Cyanide den Sauerstoffsalzen gleichstellte. Beachten wir aber, daß die sauren Chloride etc. von unserem gewöhnlichen Lösungsmittel, dem Wasser zersetzt werden, und daß uns indifferente Flüssigkeiten fehlen, welche sowohl basische wie saure Chloride lösen, so können obige Lücken der heutigen Chemie ganz gut in diesem Umstände bedingt seyn.

Doch wie dem auch seyn mag, die Resultate meiner Elektrolysen entfernen die Scheidewand zwischen den Verbindungen der Oxyde und Chloride etc. Wie in den Sauerstoffsalzen tritt der Salzbildner gepaart mit einem der Haloïdsalze als Anion auf, und das am meisten basische Metall giebt das Kation ab. Die Paarung erfolgt ebenfalls bald nach einfachen Aequivalenten:

1) Lehrb. 5. Aufl. Bd. III, S. 8.

(CyAg + Cy) K §. 45, (PtCl₂ + Cl) Na §. 46,

(Au, Cl₃ + Cl) K §. 47, (ClHg + Cl) K §. 48.

Bald kommen auf ein Aequivalent des Salzbildners mehrere Aequivalente des Haloïdsalzes:

(2 Hg Cl + Cl) K, (4 Hg Cl + Cl) K §. 48.

Eudlich finden sich wieder einfache Bruchtheile:

$\left(\frac{\text{FeCy}}{2} + \text{Cy}\right)$ K §. 44.

Das gepaarte Haloïdsalz kann in freiem Zustande ein Elektrolyt seyn und wird dennoch unter diesen Verhältnissen nicht zersetzt:

(JCd + J) K §. 49.

Als Paarling tritt bei den Jodiden, Chloriden, Bromiden gewisser Metalle die Verbindung selbst auf. Die nämliche Verbindung übernimmt hier die Rolle des Paarlings und wird daneben zersetzt: mit einem Aequivalent des Salzbildners wandert zugleich die unzersetzte Verbindung zur Anode, während ein Aequivalent Metall an der Kathode erscheint. (JCd + J) Cd §. 56, (ClZn + Cl) Zn §. 59, (JZn + J) Zn §. 58.

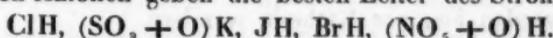
Diese Verbindungen zwischen zwei oder mehreren Atomen desselben Körpers bestehen nur, so lange die wässerige Lösung concentrirt ist und zerfallen, wie die meisten Doppelsalze, mit der Verdünnung. Andere Lösungsmittel, wie die Alkohole, sind ihrem Bestehen weniger feindlich, und wir treffen hier Complexe von wenigstens drei oder vier Atomen der Verbindung an, aus welchen bloß ein Aequivalent Metall abgeschieden wird, während der Salzbildner mit den 2 oder 3 unzersetzten Atomen zur Anode wandert. (2JCd + J) Cd, (3JCd + J) Cd §. 60, (3ClZn + Cl) Zn §. 62.

Immerhin stellt sich auch hier mit der Vermehrung des Alkohols ein fortschreitendes Zerfallen in die einfacheren Verbindungen ein.

Wir wenden uns nun zu den Vertretungen des Kations.

Statt der eigentlichen Metalle finden wir den Wasserstoff, der deshalb von der Mehrzahl der Chemiker mit Recht als ein gasförmiges Metall betrachtet wird. Das Wasser steht zwar bald an der Gränze der Elektrolyte und ver-

mittelt den Uebergang zu den isolirenden Oxyden. Aber viele Verbindungen des Wasserstoffs mit den vorher charakterirten Anionen geben die besten Leiter des Stromes ab:



Daneben besteht freilich eine grosse Zahl, welche in ihren Leitungsfähigkeiten dem reinen Wasser gleichen: die Hydrate von vielen organischen Säuren gehören hierhin.

Tritt in die Verbindung mit den Anionen, welche wir aufgezählt, ein Alkoholradical Methyl, Aethyl, Amyl etc. so entstehen, so viel mir bekannt, überall Isolatoren. Es ist dies eine interessante Thatsache, welche weiter unten näher berücksichtigt werden soll.

Vom Wasserstoff kannte man am längsten Paarungen mit anderen Körpern, wodurch zusammengesetzte Kationen entstehen. Die für die Chemie so wichtigen Ammoniaksalze liefern das älteste Beispiel eines solchen: $\text{H} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4$. Indem das Ammoniak als Paarling zum Wasserstoff sich gestellt, entsteht ein Körper, das Ammonium, welcher höchst merkwürdiger Weise in seinen Verbindungen das chemische wie elektrolytische Verhalten des Kaliummetalles zeigt.

$\text{Cl}(\text{H} + \text{NH}_3)$. Zweite Mitth. §. 21. $(\text{SO}_3 + \text{O})(\text{H} + \text{NH}_3)$.

In den Alkaloiden und ihren Salzen treten als Paarlinge auferst zusammengesetzte Stoffe auf, welche aus vielen Atomen sehr verschiedenartiger Elemente bestehen.

$\text{Cl}(\text{H} + \text{C}_{3,4}\text{H}_{1,9}\text{NO}_6)$, $\text{Cl}(\text{H} + \text{C}_{4,2}\text{H}_{2,2}\text{N}_2\text{O}_4)$ §. 33.

Wir finden bei ihnen, was hervorzuheben ist, den Sauerstoff als Bestandtheil des Kations.

Die Fortschritte der organischen Chemie haben in dem letzten Decennium die Kenntnisse über die organischen Basen auferordentlich erweitert. Es ist gelungen, bei denjenigen, welche viele Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, Cl, Br, J, Cy, NO_4 an die Stelle des Wasserstoffs zu bringen, ohne den basischen Charakter aufzuheben. Ich habe nicht die Muße gefunden, solche Substitutionsproducte darzustellen, und es ist mir nicht bekannt, dass sie dem Strome unterworfen worden sind. Ich trage jedoch kein Bedenken, denjenigen, welche den basischen Charakter

noch besitzen, die elektrolytische Natur zu vindiciren und analoge Spaltungen derselben, wie bei den Salzen der Alkaloide, anzunehmen. Chlor, Brom, Jod, Cyan, Sauerstoff werden hier zur Kathode wandern.

Die Hrn. Wurtz und Hofmann haben gelehrt, in dem Ammonium den Wasserstoff Atom für Atom durch ein Alkoholradical zu ersetzen. Nach den Resultaten, welche von verschiedenen Chemikern erzielt sind, können Phosphor, Arsen, Antimon die Rolle des Stickstoff in diesen Verbindungen übernehmen. Hr. Hofmann¹⁾ hat blos die wässrige Lösung des Tetraäthylammoniumoxydes der Elektrolyse unterworfen und erwähnt als Resultat des Versuches, dass eine vermehrte Wasserzerersetzung sich einstellte. Darnach wird es wahrscheinlich, dass der Strom das Tetraäthylammoniumoxyd in Sauerstoff und Tetraäthylammonium spaltete. Erstes wurde am positiven Pole frei, letzteres zersetze am negativen das Wasser, schied ein Aequivalent Wasserstoff aus und wurde wieder Tetraäthylammoniumoxyd. Die Verhältnisse scheinen dieselben, wie bei der wässerigen Lösung von kaustischem Kali, zu seyn.

Den Hrn. Frankland und Löwig ist es gelungen, auch entschieden basische Metalle mit Alkoholradicalen zu paaren. Die Verbindungen derselben, welche sich wie die gewöhnlichen Salze verhalten, werden auch Elektrolyte seyn. So viel ich weiß, ist jedoch nichts über ihre Elektrolyse veröffentlicht worden.

Das auffallendste und den herrschenden Ansichten am meisten widersprechende Kation bleibt immerhin das Uranyl von Hrn. Peligot, das Doppelatom Uranoxydul, welches wir §. 32 zur Kathode wandern sahen.

Ich beendige mit demselben die Zusammenstellung der verschiedenen chemischen Verbindungen, welche mir als Elektrolyte bekannt geworden sind. Nur wenige der zusammengesetzten Ionen können im freiem Zustande bestehen. Die meisten zerfallen, sowie sie vom Strome ausgeschieden sind, indem ihre Elemente in anderer Weise sich verbinden.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 265.

In den Stoffen, welche das Kation constituiren, finden wir fast alle unsere chemischen Elemente. Denn selbst Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, welche in den einfachen Elektrolyten stets die Anionen sind, bewegen sich in den complicirten sehr häufig in Verbindung mit anderen Elementen zur Kathode.

Ebenso werden alle Elemente zum positiven Pole wandern können. Meine Arbeiten haben dies in den Doppel-salzen für die schweren Metalle nachgewiesen. Besitzt die Chemie gegenwärtig auch noch keine Verbindung, bei welcher Kalium in dem Anion zu erwarten ist, wir werden die Möglichkeit von complicirten Anionen, in denen auch dieses Metall vorkommt, nicht in Abrede stellen dürfen, da auf Seite der Kationen die analogen Fälle vorliegen. Die elektrochemische Theorie von Berzelius, welche vor noch nicht langer Zeit die Chemie beherrschte, vermag den Thatsachen der Elektrochemie ebenso wenig gerecht zu werden, wie denjenigen der Chemie.

§. 65.

Wir wollen das chemische Verhalten der verschiedenen Classen von Elektrolyten, welche vorliegen, näher betrachten und Beziehungen aufsuchen, welche diesen zahllosen, so mannichfaltig zusammengesetzten Körpern gemeinschaftlich sind und den isolirenden Verbindungen fehlen.

Jedes der aufgezählten Anionen vereinigt sich mit jedem der Kationen zu zusammengesetzten Körpern, welche fast sämmtlich bekannt und untersucht sind. Nur in einigen Fällen, wo die gepaarten Körper lose verbunden sind, zerfällt die Verbindung in zwei andere. Ueberall, wo zwei Elektrolyte an einander stossen, sey es im geschmolzenen oder gelösten Zustande, erzeugt daher der Austausch, welchen der Strom zwischen den Ionen derselben herbeiführt, neue elektrolytische Verbindungen und lässt niemals Isolatoren entstehen. Ich habe bei meinen Bestimmungen diesen Umstand in sehr ausgedehnter Weise zur Anwendung gebracht. Er gestattet für die meisten Verbindungen die elektrolytische Natur und die Spaltung vorauszusagen, wie dies

in meiner Rechtfertigung (S. 18) in Bezug auf die Lösung der Jodsäure geschehen ist. Zerfiele nämlich die Jodsäure in O und $\frac{1}{5}$ J, wäre $\frac{J}{5}$ ein Kation, so würden wir entweder Verbindungen wie $\text{SO}_4 + \frac{J}{5}$, $\text{Cl} \frac{J}{5}$, $J \frac{J}{5}$ erhalten, da wo Jodsäure und ein Elektrolyt, welcher jene Anionen enthält, sich berühren, oder jene Ionen würden an den Gränzflächen frei werden und ganz neue Polarisationsverhältnisse hervorrufen.

Die Verbindungen, welche durch den Austausch zwischen den Ionen zweier verschiedenen, sich berührenden Elektrolyte während des Stromes entstehen, bilden sich auch ohne Strom und veranlassen die gewöhnlichsten Erscheinungen der Chemie. Dieselben werden der Beobachtung nur dann zugänglich, wenn eine der neuen Verbindungen in dem Lösungsmittel unlöslich ist und als Niederschlag erscheint, oder gasförmig ist und entweicht.

Viele Chemiker glauben zwar noch immer, dass die doppelte Zersetzung bei zwei Sauerstoffsalzen zwischen den basischen und sauren Oxyden vor sich gehe, während sie beim Zusammenkommen zweier Haloïdsalze oder eines Haloïd- und Sauerstoffsalzes den Austausch zwischen den Metallen und den Anionen annehmen müssen. Die scharfsinnigen Forscher H. Davy und Dulong haben jedoch, lange bevor die elektrischen Vorgänge entziffert waren, die Inconsequenz dieser Auffassung hervorgehoben und für die Constitution der Sauerstoffsalze und Haloïdsalze diejenige Analogie hergestellt, welche uns in der Elektrolyse entgegentritt. Hr. Liebig hat diese Theorie, welche wenig berücksichtigt war, der Vergessenheit entzogen und gegen Berzelius, den heftigsten Gegner derselben, in Schutz genommen. Ich kann nicht unterlassen, eine Stelle aus dem Lehrbuche des letzteren, welche sich auf diesen Streit bezieht, hier anzuführen, weil sie den Haupteinwand gegen die Davy-Dulong'sche Theorie enthält.

»Verfolgt man, so heißtt es Bd. III, S. 14, die Anwendung dieser neuen Ansicht auf die Doppelsalze, so dürfen,

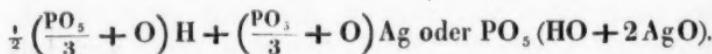
wenn die Ansicht consequent seyn soll, solche nicht existiren, sondern sie müssen einfache Salze seyn, in welchen das Radical der stärkeren Basis mit den übrigen Bestandtheilen des Doppelsalzes verbunden ist, gleich wie mit einem sehr zusammengesetzten Salzbildner. Soweit ist gewifs noch kein Vertheidiger der neuen Ansicht in ihrer Anwendung gegangen, und einer der ausgezeichneteren derselben hat zu seiner Entschuldigung geäufsert: »Jede Ansicht über die Constitution eines Körpers ist wahr für gewisse Fälle, allein unbefriedigend und ungenügend für andere.« Aber gerade solche Ansichten müssen wir aus der Wissenschaft zu verbannen suchen, denn gerade dadurch tragen sie den Stempel der Unrichtigkeit an sich. Die richtigen Ansichten sind daran zu erkennen, dass sie *alle* in ihren Bereich gehörende Fälle befriedigen.«

Die Elektrolyse hat aber nun jene Folgerung der Davy-Dulong'schen Theorie vollständig bestätigt und lässt daher, wie mir scheint, dieselbe endgültig als Siegerin aus dem Kampfe hervorgehen. Ich identificire sämmtliche Vorgänge, welche während der Elektrolyse zwischen irgend zwei sich berührenden Elektrolyten statthaben, mit denjenigen, welche gewöhnlich zwischen ihnen eintreten.

Man wird vielleicht an der Formel, welche ich einigen Elektrolyten geben musste, und die stets den Austausch der Bestandtheile darstellt, Anstoß nehmen, und ich will daher durch eine Erörterung derselben vorbeugen.

Eine Schwierigkeit könnte bei den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen, welche nach der Graham'schen Theorie drei Aequivalente Basis enthalten, gefunden werden, wenn unter diesen Basen das Wasser ist. Wird gewöhnliches *c* phosphorsaures Natron $\text{PO}_5 \cdot (2\text{NaO} + \text{HO})$ mit den Erd- und Metallsalzen zusammengebracht, so entstehen Niederschläge, welche entweder neben einem Aequivalente Wasser zwei Aequivalente des anderen Oxydes oder bloß drei Aequivalente Metalloxyd enthalten. Die ersten erklären sich aus der elektrolytischen Formel, welche das Natronsalz als Doppelsalz auffasst, eben so gut, wie aus der gewöhnlichen.

Der zweite Fall, welcher bei den Silbersalzen eintritt, scheint jedoch gegen jene Formel zu sprechen, da wir für den Silberniederschlag die Zusammensetzung erwarten:



So besteht er aber nur im ersten Augenblicke der Bildung. Dieses Doppelsalz wird sogleich vom Wasser zersetzt und zerfällt in das gelbe Silbersalz $\left(\frac{\text{PO}_5}{3} + \text{O} \right) \text{Ag}$ und Phosphorsäurehydrat. Berzelius¹⁾ giebt nämlich an, wie sich die gelbe dreibasische Silververbindung in concentrirter warmer Phosphorsäure löst, und wie grosse blättrige farblose Krystalle entstehen, welche Silberoxyd und Phosphorsäure in dem Verhältnisse, welches jenes Doppelsalz verlangt, enthalten. Diese Krystalle werden vom Wasser sogleich zerstellt und lassen das gelbe unlösliche Silbersalz zurück.

In gleicher Weise erklärt sich, warum die Niederschläge, welche die Doppelsalze beim Zusammenkommen mit anderen Salzen erzeugen, häufig nicht nach unserer Formel zusammengesetzt sind. Das Lösungsmittel bewirkt alsdann eine Zersetzung der lose gepaarten Salze, welche den Niederschlag im ersten Momente der Entstehung bilden. Der lösliche Theil bleibt in der Flüssigkeit, und nur der unlösliche wird der Beobachtung zugänglich. Bringen wir in die concentrirtesten Lösungen von Jodcadmium ein Silbersalz, so ist der Niederschlag stets Jodsilber und nicht Jodcadmium-Jod-silber. In anderen Fällen bleibt ein Theil des zweiten Salzes, welcher mit der Concentration der Lösung variiert, dem Niederschlage beigemengt, und macht ihn für die quantitative Analyse unbrauchbar.

Die Thatsachen, welche uns in der Elektrolyse entgegentreten, zwingen zur Annahme von einfachen Bruchtheilen der Aequivalente zusammengesetzter Körper. Damit wird aber auch die Theorie der mehrbasischen Säuren überflüssig, und die complicirtesten Salze lassen sich als Doppel-

1) Lehrbuch Bd. III, S. 933.

salze interpretiren. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron, das saure phosphorsaure Kali u. a. unterscheiden sich von dem sauren, oxalsäuren, essigsäuren, weinsäuren Kali nur dadurch, dass das Phosphorsäurehydrat inniger gepaart ist und in den verdünntesten Lösungen noch verbunden bleibt, während die andern Säurehydrate durch das Wasser getrennt werden. Es ist derselbe Unterschied, der zwischen Aetherschwefelsaurem Kali und schwefelsaurem - Magnesia - Kali, oder Kaliumeisencyanür und Jodcadmium-Jodkalium besteht.

Der Austausch zwischen den Bestandtheilen zweier Salze, welche im flüssigen Zustande zusammenkommen, kann sich nicht auf die Fälle beschränken, in denen er der Beobachtung durch die entstehenden Niederschläge oder Gase unmittelbar zugänglich wird. Denn die Bergmann'sche Erklärung derselben, wonach hier jedesmal die Summe der Verwandtschaften in den entstehenden Verbindungen die Summe der vorhanden gewesenen übertreffe, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich und eigentlich nur eine Umschreibung der Thatsache. Wir können auch nicht der Cohäsion der festwerdenden oder der Expansion der gasig werdenden Theilchen einen Einfluss auf ihre Entstehung einräumen, da ja letztere der ersten vorangeht.

In den *Considerations sur les forces chimiques*¹⁾, welche sehr feine Bemerkungen über Molecularvorgänge enthalten und leider ein Fragment geblieben sind, kommt deshalb Gay-Lussac zur Annahme, dass dieser Austausch der Bestandtheile zwischen den Molekülen aller Salze, auch wenn sie in der Lösung bleiben, vor sich gehen.

Ce principe d'indifférence de permutation (d'équipollence) établi, heißt es daselbst S. 431, *les décompositions produites par double affinité s'expliquent avec une très heureuse simplicité. Au moment du mélange de deux sels neutres, il s'en forme deux nouveaux dans des rapports quelconques avec les deux premiers; et maintenant, suivant que l'une de ces propriétés, l'insolubilité, la densité, la fusibilité, la volatilité etc. sera plus prononcée pour les nouveaux sels,*

1) *Ann. d. chim. et d. phys. Ser. II, Tom 70, p. 407.*

que pour les sels donnés, il y aura trouble d'équilibre et séparation d'un sel, quelquefois même de plusieurs.

Alle zusammengesetzten Körper, welche als gute Leiter des Stromes auftreten, tauschen stets ihre Ionen gegenseitig aus, wenn sie im flüssigen Zustande einander berühren.

In den Erscheinungen der Chemie wird uns der Austausch bloß zwischen verschiedenartigen Molekülen zugänglich. Die Elektrolyse bietet den großen Vortheil, ihn zwischen gleichartigen Molekülen verfolgen zu können.

§. 66.

Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektricität diesen Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich constituirte Körper zeigen. Wir vermissen nämlich diesen Austausch bei denjenigen zusammengesetzten Stoffen, welche den Strom isoliren, entweder vollständig, oder sehen ihn nur unter besonderen Bedingungen sich einstellen.

Die nichtbasischen Oxyde, sowie die aequivalenten Verbindungsstufen ihrer Radicale mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel sind vortreffliche Belege für unsere Behauptung.

Faraday hat zuerst auf die ihnen gemeinsame Isolation des galvanischen Stromes aufmerksam gemacht, welche vor ihm bloß bei einzelnen derselben von H. Davy und De la Rive bemerkt worden war. Er fand die flüssige wasserfreie Schwefelsäure, die geschmolzene Borsäure, den Jodschwefel, Realgar, Auripigment, As Cl₃, Sn Cl₂, Sn J₂ und die Chloride von Schwefel, Phosphor, Kohle nicht leitend. Schwefelkohlenstoff, condensirte Kohlensäure und schweflige Säure können hinzugefügt werden. Ohne Zweifel verhalten sich flüssige wasserfreie Salpetersäure, Untersalpetersäure, Stickoxydul in gleicher Weise.

Ich kann nicht mit Faraday annehmen, daß diese Verbindungen deshalb isoliren, weil ihre Bestandtheile nicht nach gleichen Aequivalenten verbunden sind. Denn einmal sind manche Aequivalentzahlen der Chemiker mehr oder we-

niger willkührlich; sodann trifft jener Umstand bei einigen ein, ohne das sie deshalb als Leiter erscheinen, und endlich besitzen mehrere basische Verbindungen von entschieden elektrolytischem Charakter ihre Elemente ebenfalls nicht im jenen Verhältnisse. Dass wir mit Gerhardt ihre Formeln in dieser Weise umschrieben, ändert ja die Sache selbst nicht ab.

Ich suche den inneren Grund darin, dass sie nicht mit den basischen Verbindungen und unter einander den Austausch der Bestandtheile zeigen, *dass ihre Moleküle dieses Austausches unfähig sind*. Einige Beispiele werden diesen Gesichtspunkt klarer hervortreten lassen.

Ich habe mich überzeugt, dass die wasserfreie geschmolzene Chromsäure CrO_3 den Strom von fünf Grove'schen Elementen für ein empfindliches Galvanometer mit astatischer Nadel vollständig isolirt, wenn die geringste Schicht die Platindrähte trennt. Eben so isolirend verhält sich Chromoxychlorid CrO_2Cl .

Unsere früheren Elektrolysen lehren, dass Chromsäure in den Verbindungen mit basischen Oxyden vom Strome nicht zersetzt wird. Verbindungen der Chromsäure mit Säuren sind unbekannt. Bei dem Zusammenkommen der chromsauren Salze mit anderen Salzen tritt nie eine Spaltung der Chromsäure ein.

Vergleichen wir damit das Verhalten des Uranoxyds UO_3 und des Uranoxychlorides UO_2Cl , Verbindungen, deren Formeln ganz analoge sind. Das Uranoxychlorid leitet im geschmolzenen Zustande und wird, wie in der wässerigen Lösung, in Cl und UO_2 zersetzt. Dieselbe Spaltung erleidet es gegen salpetersaures Silberoxyd. Das schwefelsaure Uranoxyd giebt mit Chlorbarium schwefelsauren Baryt und Chloruranyl. Es zeigt hier den Austausch von $(\text{SO}_3 + \text{O})$ und UO_2 , den auch der Strom veranlaßt. Könnten wir UO_3 schmelzen, so würde es als Leiter sich zeigen und in O und UO_2 zerfallen.

Die Molybdänsäure MoO_3 wird in der Glühbitze flüssig. Um ihrer Reinheit und der Abwesenheit von basischen

Oxyden sicher zu seyn, wurde dieselbe in Platingefäßen vorher sublimirt und dann erst in einem kleinen Platintiegel geschmolzen. Sie leitet den Strom und liefert am positiven Platindrahte Sauerstoff, während die Umgebung des negativen sich dunkler färbt. Es ließ sich nicht ermitteln, ob sie in O und $\frac{Mo}{3}$, oder in O und MoO₂ zerfällt. Von der Molybdänsäure kennen wir Verbindungen mit Säuren, z. B. mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, in denen sie als Basis auftritt. Hr. Rose hat ein Molybdänoxychlorid MoO₂ Cl nachgewiesen, welches leider nicht schmelzbar ist, sondern schon vor dem Flüssigwerden sich verflüchtigt. Das Salz wird vom Wasser zersetzt und die Flüssigkeit von Molybdänsäure milchig. Ohne Zweifel erfährt schwefelsaure Molybdänsäure dasselbe Loos und ich musste deshalb von einer Elektrolyse Abstand nehmen. In den Verbindungen, welche die Molybdänsäure mit den Alkalien eingeht, wird die Spaltung das Alkali treffen.

Die Vanadinsäure VO₅ schmilzt auch in der Glühhitze und wird sich wahrscheinlich wie die Molybdänsäure zeigen. Ich konnte nicht die Zeit für die Darstellung reiner Präparate gewinnen.

Antimonoxyd Sb O₃ und Wismuthoxyd Bi O₃ leiten im geschmolzenen Zustande und werden zersetzt. Bei ersterem unterbricht sich der Strom bald, indem festes antimonsaures Antimonoxyd an der Anode entsteht. Letzteres ist im Platintiegel sehr schwer zu behandeln, weil derselbe durch die geringste Quantität metallischen Wismuths zerstört wird. In Glas und Porcellan wirkt das Oxyd zu sehr als Fussmittel. Das wasserfreie flüssige Antimonchlorid lieferte mir kein bestimmtes elektrolytisches Resultat, indem es außerordentlich schlecht leitet. Vielleicht wird geschmolzenes Wismuthchlorid oder Jodid eine Wägung der Ionen gestatten, als welche ich Cl und $\frac{Bi}{3}$ erwarte. Die Elektrolyse der Lösungen der Antimon- und Wismuthsalze kann keinen Aufschluß geben, weil sie bekanntlich vom Wasser

zersetzt werden. Die HH Matteucci und E. Becquerel haben freilich keinen Anstand genommen, die Lösung des Antimonoxydes in Salzsäure dem Strome zu unterwerfen und das reducire Metall ($\frac{\text{Sb}}{3}$) als eine primäre Wirkung desselben zu betrachten.

Der elektrolytische Charakter von Wismuthoxyd, Antimonoxyd, Molybdänsäure, Uranoxyd, Eisenchlorid, Kupferoxydul ist mit der Annahme von Faraday nicht in Einklang zu bringen, während diese Verbindungen schöne Belege meiner Auffassung abgeben.

Eben so lehrreich sind die Verbindungen, welche die Alkoholradicale Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. mit den früher aufgezählten Anionen bilden. Die Chemiker haben bekanntlich geschwankt, ob diese Körper zu den Salzen zu zählen sind, da bei denselben, sie mögen in Wasser oder Alkohol gelöst seyn, die doppelten Zersetzung gegen andere Salze gewöhnlich ausbleiben. Der Austausch tritt meistens erst bei höherer Temperatur ein. Alle diese Verbindungen sind aber Isolatoren für unsere Galvanometer, die stärkste galvanische Batterie bewirkt keine wahrnehmbare Zersetzung.

Das Verhalten, welches Quecksilber-Chlorid, -Bromid, -Jodid und -Cyanid gegen den Strom beobachten, wird von der herrschenden Theorie über die Elektrolyse nicht erwartet. Die drei ersten Verbindungen schmelzen bekanntlich leicht im wasserfreien Zustande, leiten aber alsdann, wie Faraday zuerst fand, die Elektricität so schlecht, daß die Zersetzungspredicte kaum qualitativ erkannt werden können. In den Versuchen, welche Hr. Beetz¹⁾ mit geschmolzenem Jodid anstellte, schied der Strom einer sechspaarigen Zinkeisensäule in 14 Stunden im gleichzeitig eingeschalteten Voltmeter bloß 0,162 Gr. Silber ab. Unsere Salze lösen sich, mit Ausnahme des Jodid, noch gut in Wasser, vermindern aber den Widerstand desselben so wenig, daß

1) Pogg. Ann. Bd. 92, S. 459

an eine quantitative Bestimmung der elektrolytischen Verhältnisse nicht gedacht werden kann.

Es liegen uns hier zusammengesetzte Körper vor, welche ihre beiden Elemente nach einfachen Aequivalenten enthalten, welche von den meisten Metallen zersetzt werden, und in denen daher die heutige Chemie eine relativ schwache Verwandtschaft voraussetzt. Dennoch trotzen sie in obiger Weise dem Strome, dem Bezwinger der Kaliumsalze, dem keine Verwandtschaftskraft nach der gewöhnlichen Auffassung widerstehen soll.

Das Räthsel löst sich sogleich, so wie wir die Zersetzung der doppelten Wahlverwandtschaft mit ihnen her vorbringen wollen. Da finden wir, wie die Sauerstoffsäuren, welche als die stärksten betrachtet werden, weder in verdünntem, noch in concentrirtem Zustande, weder in der Kälte, noch in der Wärme dieselben zerlegen und keinen Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff, ja nicht einmal Blausäure austreiben. Die Sauerstoffsalze des Quecksilberoxydes werden im neutralen Zustande sämmtlich vom Wasser zersetzt und liefern die bekannten schwerlöslichen basischen Verbindungen. Wir können aber die wässerigen Lösungen unserer Haloïdsalze mit beliebigen Sauerstoffsalzen versetzen und erhitzen, ohne eine Veränderung wahrzunehmen. Der Austausch der Bestandtheile der Moleküle stellt sich nicht ein. Phosphorsaures Natron, Oxalsäure und lösliche oxalsäure Salze geben in den sauren Lösungen des Quecksilberoxydes sogleich Niederschläge. Bei den Haloïdsalzen bleiben sie aus. Die Lösung von Quecksilbercyanid giebt mit salpetersaurem Silberoxyd kein Cyansilber, sondern es krystallisiert das von Hrn. Wöhler entdeckte Doppelsalz $2\text{CyHg} + \text{NO}_3\text{AgO}$ heraus. Eine analoge Verbindung liefert chromsaures Kali $2\text{CyHg} + \text{CrO}_3\text{KO}$, ohne dass ein Austausch der Ionen sich einstellt.

In anderen Fällen tritt freilich die doppelte Zersetzung ein. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit der Lösung des HgCl und HgBr Chlor- und Bromsilber. Eben so zersetzt

Kalihydrat die letztgenannten Haloïdsalze und gibt den Niederschlag von Quecksilberoxyd. Das HgCl und HgBr zeigen gegen die Jodmetalle den Austausch der Bestandtheile, und Quecksilbercyanid, welches den Sauerstoffsäuren trotzt, wird von ClH, BrH, JH, ja von SH leicht zersetzt und liefert die dort vermisste Blausäure. Die Chemie vermag uns nicht zu erklären, warum der Austausch in dem einen Falle erfolgt, in dem anderen ausbleibt. Da jene Salze den Austausch unter einander zeigen, so wird die Ursache zuletzt in der Beschaffenheit der Quecksilberverbindungen zu suchen seyn. In einzelnen Fällen werden die Hindernisse, welche hier bestehen, durch die Beschaffenheit der anderen Moleküle noch überwunden, in den meisten geschieht es nicht.

Dieser Schwierigkeit geht aber der grosse Leitungswiderstand des Chlorides, Bromides u. s. w. parallel, während das Chlorür und Bromür des Quecksilbers, als basische Verbindungen, leicht vom Strome zersetzt werden.

Bei den Versuchen, welche ich mit Platinchlorid und Goldchlorid angestellt, zeigte sich in der Lösung derselben stets freie Salzsäure. Es war dies für meine Zwecke zu bedauern, da diese Verbindungen sich sonst wie das Chlorid des Quecksilbers verhalten hätten. Ihre Lösungen würden einen ähnlichen grossen Widerstand gezeigt und das interessante Schauspiel geboten haben, wie der Strom gerade die schwächsten Verwandtschaftskräfte, welche bei den Metallen vorkommen, nicht zu überwinden vermag. Hr. H. Rose¹⁾ hat für ihre Lösungen ähnliche Anomalien aufgeführt, wie sie vorher mitgetheilt wurden.

Die Spaltung, welche die Doppelsalze vom Strome erfahren, zeigt vielleicht am deutlichsten, von welchem Momente die elektrolytische Natur bedingt wird. Wir sahen bei denselben die Ionen der Alkalosalze, welche die stärkste Verwandtschaftskraft nach der heutigen Chemie fesselt, sich trennen, und die schwächsten Verbindungen, wie CyAg, PtCl₂, HgCl, AuCl₃ daneben unzerlegt bleiben. Dieselbe

1) Ausführl. Handbuch der analytischen Chemie Bd. I, S. 197 u. 233.

Spaltung ist dem Chemiker aus jeder Zersetzung der doppelten Wahlverwandtschaft, welche die Doppelsalze veranlassen, geläufig. Bei der Elektrolyse erwartete man sie aber so wenig, daß selbst da, wo ihre Folgen vollständig beobachtet waren und nicht anders erklärt werden können, Niemand auch nur die Möglichkeit ausgesprochen hat. Die Verbindung, welche mit dem Alkalischalz vereinigt ist, mag, wie Jodcadmium, im freien Zustande ein Elektrolyt seyn; hier bietet sie dem stärksten Strome Trotz.

§. 67.

Nachdem die erörterten Thatsachen vorliegen, halte ich mich berechtigt, das Wesen der Elektrolyse in den Molecularvorgang zu verlegen, welcher nach Bergmann von der doppelten Wahlverwandtschaft bewirkt wird.

Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neueren Chemie. Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandtheilen ihrer Moleküle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft. Derselbe vermittelt die Fortpflanzung der Molecularbewegung, welche wir elektrischen Strom nennen. Je nachdem dieser Austausch in den verschiedenen Elektrolyten bei derselben veranlassenden Ursache schneller oder langsamer vor sich geht, werden, wie ich glaube, die verschiedenen Leitungswiderstände hervorgerufen. Ich hoffe, in dem Nachtrag zu meinen elektrochemischen Arbeiten diesen Zusammenhang durch eine Anzahl Widerstandsmessungen bestimmter darlegen zu können, als es mir jetzt möglich ist. Die hier bestehenden Unterschiede machen sich in den chemischen Erscheinungen erst geltend, wenn sie außerordentlich groß sind. Für alle Elektrolyte, bei welchen wir in der Chemie den Austausch theilweise oder vollständig vermissen, stellt sich ein solches Verhältnis heraus.

Der große Leitungswiderstand des reinen Wassers röhrt ebenfalls daher, daß der Austausch von Wasserstoff und Sauerstoff sehr schwierig unter den Molekülen vor sich geht; denn die Resultate, welche die wässerigen Lösungen der untersuchten Elektrolyte ergaben, sind, wie bereits hervor-

gehoben, nur möglich, wenn die Salze unzerlegt in der Lösung enthalten sind, mit anderen Worten, wenn der Austausch zwischen den Ionen des Salzes und des Wassers so gut wie fehlt. Wäre er vorhanden, so lügen ja sehr verschiedenartige Moleküle, Säurehydrate, basische Oxyde, Salze und Wasser dem Strome vor und würden sehr verwickelte Theilungen desselben veranlassen. Da die Salze den Austausch unter einander zeigen, so haben wir den Grund, wie bei dem Chloride, Cyanide des Quecksilbers, in der Beschaffenheit der Wassermoleküle zu suchen.

Aus den Erscheinungen der Chemie lässt sich das Fortbestehen der gewöhnlichen Salze in der Lösung bloß vermuten, nicht beweisen. Man ist bekanntlich auch nicht einig, bei welchen Verbindungen die Zersetzung eintritt, sobald sie sich nicht durch einen Niederschlag oder eine Gasentwicklung geltend macht. Die Elektrolyse lässt hierüber keinen Zweifel, wie ich bei Zinnchlorid §. 35 nachgewiesen habe.

Es scheint mir sehr beachtenswerth, dass die Moleküle des Wassers mit den meisten isolirenden Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen unter bedeutender Wärmeentwicklung sich zersetzen, Wasserstoffsäuren und die Hydrate von Sauerstoffsäuren bilden.

Kommt dagegen eine Wasserstoffsäure und die Sauerstoffverbindung eines basischen Radicals zusammen, so geht gerade der entgegengesetzte Vorgang, die Bildung des Haloidsalzes und des Wassers, und zwar ebenfalls unter Wärmeentwicklung vor sich. Bei der Mischung zweier neutralen Salzlösungen wird eine Erwärmung nicht beobachtet, so lange kein Niederschlag entsteht.

Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff ist nicht die einzige, welche einen so grossen Widerstand besitzt und, gepaart mit sauren Oxyden, so leicht vom Strom zersetzt wird. Es wiederholt sich diese Erscheinung bei der Blausäure. Sie wird eben so schwer, wie das Wasser, zerlegt; gepaart dagegen mit Eisencyanür und anderen Cyanmetallen, wird sie leicht vom Strome gespalten. Die Blau-

säure vermag nicht die Sauerstoffsalze zu zerlegen, Kohlensäure auszutreiben. Die Eisenblausäure theilt dagegen das Verhalten der gewöhnlichen Säurehydrate.

Die Leitungswiderstände der Elektrolyte werden in entgegengesetzter Weise, wie diejenigen der Metalle, von der Wärme verändert. Sie erscheinen sämmtlich kleiner in höherer Temperatur und weisen dadurch auf eine Erleichterung des Austausches hin.

Der Widerstand der Lösungen muß nicht allein von der Natur des Salzes, sondern auch von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, sowie von der Concentration abhängen. Diese Verhältnisse lassen sich erst mit Erfolg näher erörtern, wenn eine Anzahl passend gewählter Widerstandsbestimmungen vorliegt.

§. 68.

In meinen elektrochemischen Arbeiten wollte ich mir den unbefangenen Standpunkt des Beobachters wahren und benutzte deshalb mit Vorliebe die Faraday'sche Nomenklatur, welche nur thatsächliche Verhältnisse ausdrückt und nichts Hypothetisches über unbekannte Kräfte und Fluida einschließt. Ich versuche nicht den Molecularvorgang, welcher in der Elektrolyse und doppelten Wahlverwandtschaft sich geltend macht, tiefer zu ergründen, und bin weit entfernt, mich an eine Theorie desselben, die mehr oder weniger eine Theorie der chemischen Processe überhaupt seyn würde, zu wagen. Ich halte jedoch, und dieser Ueberzeugung möchte ich Ausdruck geben, ich halte das Studium der Elektrolyse sehr geeignet, eine bestimmtere und richtigere Auffassung der chemischen Erscheinungen anzubahnen. Der Molecularvorgang bietet sich hier in der einfachsten und deshalb günstigsten Weise der Forschung dar, weil er, wie schon bemerkt, zwischen gleichartigen Massentheilchen vor sich geht.

In der That lassen die quantitativen Bestimmungen der chemischen Verhältnisse bei der Elektrolyse, wie ich sie in meinen Mittheilungen versucht, bereits eine Seite desselben hervortreten, welche in den gewöhnlichen chemischen Er-

scheinungen der Beobachtung nicht zugänglich wird, und über einen Cardinalpunkt der Chemie, wie ich glaube, entscheidet.

Ich nehme hier die im §. 6 angeregte Frage auf, welche nicht länger umgangen werden kann.

Wenn in der Elektrolyse keine Umwandlung der Stoffe eintritt, so lässt sich die Thatsache, dass die Ionen des Salzes an den Elektroden vermehrt und vermindert werden, ohne dass die mittleren Schichten der Lösung eine Aenderung in der quantitativen Zusammensetzung erfahren, nur begreifen, wenn erstere an den Theilchen des Lösungsmittels sich vorbeibewegen, ohne sie zu zersetzen. Die Verhältnisse der Ueberführung treten bei keinen Verbindungen so unzweideutig hervor, wie gerade bei den Kaliumsalzen, wo sie fast unabhängig von der Concentration der wässerigen Lösung bleiben.

Bewegen sich aber Kaliumtheilchen in Entfernungen von ihren Anionen, welche sehr groß sind gegen ihre Abstände von dem nächsten Wasseratome, und lassen letzteres unzersetzt, nimmt ferner die Intensität der chemischen Kraft nach höheren Potenzen der Entfernung, wie der zweiten, ab, so können hier nicht mehr die Verwandtschaftsverhältnisse bestehen, welche wir im freien Zustande der Körper finden.

Die Chemiker gehen in ihren Grundanschauungen gegenwärtig sehr auseinander. Berzelius¹⁾ denkt sich den stärksten elektropositiven Körper, das Kalium, vereinigt mit dem stärksten elektronegativen Körper, dem Sauerstoff, mit einer grösseren Kraft, als wodurch irgend eine andere Verbindung zusammengehalten wird, und diese Vereinigungskraft wird direct von keiner anderen Kraft, als der des elektrischen Stromes überwunden. Das Vereinigungsstreben ist eine Folge der elektrischen Relationen der Atome, wobei sie sich mit entgegengesetzten vorherrschenden Polen einander anziehen und sich, wenn sie sich in frei beweglichem Zustande befinden, zusammenlegen und einander mit

1) Lehrbuch I, S. 106.

derselben Art von Kraft festhalten, wie die ist, womit zwei Magnete mit entgegengesetzten Polen zusammenhaften, von welcher grofsen Kraft uns die sogenannten Elektromagnete so staunenerregende Beweise gegeben haben.“

„Die Verwandtschaft,“ so beginnt Hr. Bunsen die dritte Abhandlung der photochemischen Untersuchungen¹⁾, „oder die Kraft, welche die Theile substantiell verschiedener Körper zu einer Verbindung zusammenführt, ist etwas dem Wesen und der Grösse nach unabänderlich Gegebenes, das, wie alle Kräfte und wie die Materie selbst, weder zerstört noch erzeugt werden kann. Es ist daher nur ein übelgewählter Sprachgebrauch, wenn man von Verwandtschaftskräften redet, die ein Körper unter Umständen erlangt und die er unter anderen Umständen wieder verliert.“

Darnach ist die chemische Vereinigung zweier Körper nur ein einfaches Phänomen der Anziehung zwischen je zwei ihrer Theilchen. Die denselben innenwohnenden Kräfte bewegen sie in grösere Nähe zu einander und halten sie daselbst zusammen.

„Nach dieser Vorstellungswise wird die bei chemischen Processen entstehende Wärme die Quantität der lebendigen Kraft seyn, welche durch die bestimmte Quantität der chemischen Anziehungskräfte hervorgebracht werden kann.“ Helmholtz, Erhaltung der Kraft S. 32.

Diese Auffassung wird aber entschieden von anderen Forschern zurückgewiesen. Dieselben erklären sich zwar nicht weiter über das Wesen des chemischen Prozesses, stellen aber bestimmt in Abrede, dass die sogenannten Verwandtschaftsverhältnisse, wie sie die freien Körper zu einander zeigen, für die Erscheinungen, welche dieselben Stoffe in ihren Verbindungen veranlassen, maßgebend sind. Davy und Dulong, so wie alle Anhänger der Binärtheorie der Salze nehmen diesen Standpunkt ein. Gerhardt hielt ihn ebenfalls in seinen Speculationen fest, wie seine eigenen Worte darthun mögen²⁾:

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 481.

2) Lehrbuch d. organ. Chem. Bd. IV, S. 606.

» Es versteht sich von selbst, dass ich, wenn ich von einem Radical spreche, damit keinen Körper bezeichnen will von der Form und den Eigenschaften, die er im isolirten Zustande hätte, sondern ich unterscheide einfach die Beziehung, nach welcher gewisse Elemente oder Gruppen von Elementen sich substituiren, oder aus einem Körper in den anderen übergehen. Uebrigens zeigt die oberflächlichste Beobachtung, wie gross der Unterschied ist zwischen einem Element wie es sich in freiem Zustande zeigt, und demselben Element, wenn es eine Verbindung eingegangen; es wird Niemanden einfallen, die chemischen Eigenschaften der schwarzen Kohle oder des Diamanten mit denen des Kohlenstoffes identificiren zu wollen, wie er in jenen Tausenden der sogenannten organischen Verbindungen vorkommt; die gewöhnlichste Logik zwingt zu derselben Unterscheidung bezüglich des Chlors und des Wasserstoffs, und im Allgemeinen rücksichtlich aller einfachen und zusammengesetzten Körper.“

In den Isomeren finden wir nicht nur die physikalischen Eigenschaften desselben chemischen Stoffes, sondern auch die Verwandtschaftsaufserungen geändert. Der gewöhnliche Phosphor reducirt die Salze des Kupfers, des Silbers und anderer Metalle; der rothe ist indifferent. Das Ozon scheidet Jod, Brom aus den Salzen; der gewöhnliche Sauerstoff vermag es nicht. Diese Unterschiede in dem Verhalten sind von verschiedenen Wärmeverhältnissen bedingt, die sich stets, wo die Umwandlung eines isomerischen Zustandes in einen anderen vor sich geht, geltend machen. In einer Notiz über die Allotropie des Selens¹⁾ zeigte ich, dass der gewöhnliche farblose Phosphor eine grössere Wärmemenge enthalten müsse, wie der rothe, und dieselbe beim Uebergang in letzteren verliere. Die HH. Silbermann und Favre fanden wirklich einige Zeit nachher die Verbrennungswärme des farblosen Phosphors beträchtlich über $\frac{1}{6}$ höher, wie diejenige des rothen, nämlich 5953 Wärmeeinheiten für ersteren und bloß 5070 für letz-

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 219.

Poggendorff's Annal. Bd. CVI.

teren. Könnten wir Ozon in gröfserer Menge darstellen, so würden wir eine Wärmeentwicklung bei seiner Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff und eine grösere Verbindungswärme wie bei letzterem beobachten.

Unsere Kenntnisse über die Isomerien der Körper sind noch ganz und gar fragmentarisch, und ohne prophetische Gaben in Anspruch zu nehmen, darf man der Chemie nach dieser Seite grosse Entdeckungen vorhersagen. Wie dürftig aber auch die jetzt zu Gebote stehenden Thatsachen sind, sie genügen, um zu zeigen, dass der chemische Proceß noch etwas Anderes, als ein bloßes Anziehungsphänomen im Sinne Newton's seyn muss. Da nämlich die Phosphorsäure, welche aus dem rothen Phosphor entsteht, absolut identisch ist mit derjenigen, welche der gewöhnliche liefert, so können doch nicht beide Verwandtschaftskräfte den Phosphor in dieselbe begleiten. Berzelius¹⁾ wollte wirklich die allotropischen Zustände der Elemente in die Verbindungen übergehen lassen und bemühte sich die Isomerien der letzteren auf diesen Umstand zurückzuführen. Ich glaube nicht, dass diesen Speculationen die thatsächlichen Verhältnisse entsprechen.

Wir dürfen nicht übersehen, dass chemische Verbindungen vorliegen, welche bei der *Zersetzung* eine bedeutende Wärmeentwicklung zeigen, trotz der Vergasung, welche gleichzeitig die Bestandtheile erleiden; letztere müssen daher sehr beträchtliche Wärmemengen binden, wenn sie mit einander sich vereinigen.

Erwägen wir diese Verhältnisse, so werden wir unser Urtheil über das Wesen des chemischen Processes suspendiren und Faraday beipflichten, dass nach unserem heutigen Wissen bloß das Gewicht der Stoffe in den Verbindungen als unverändert zu erkennen ist.

Sobald wir die Zustände, welche die Stoffe isolirt und in den Verbindungen besitzen, unterscheiden, verlieren die Resultate meiner Arbeiten das Widerstrebende, welches manche Forscher darin gefunden. Sie zeigen sich in voll-

1) Pogg. Ann. Bd. 61, S. 1.

kommener Uebereinstimmung mit den Erfahrungen der Chemie und lassen wenigstens die Möglichkeit, eine wirkliche Theorie derselben vorzubereiten, durchblicken. Wir wundern uns nicht mehr, daß die Kalisalze millionenmal leichter vom Strome zersetzt werden, als das Wasser, daß sie leichter spalten, als die meisten anderen Salze. Denn diese Verhältnisse bedeutet der Chemiker fast in jedem seiner Versuche aus. Er war so gewöhnt, an den Processen in der wässerigen Lösung nur die Salze sich betheiligen zu sehen, daß er nicht wenig staunte, wie zuerst eine Einwirkung des Wassers auf die Resultate der doppelten Wahlverwandtschaft bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron beobachtet wurde. Dieselben Vorgänge machen bei der Elektrolyse gerade den entgegengesetzten Eindruck: man sucht nach der Zersetzung des Wassers, während blofs Salze derselben unterliegen.

Das Studium der Leitungswiderstände halte ich für ein großes Bedürfnis der Chemie; wir gewinnen dadurch ein Maafs für die Spaltbarkeit der verschiedenen Salze, für ihre basischen und sauren Eigenschaften, welche wesentlich von derselben abhängen. Die herrschende Verwandtschaftslehre kann keine Erklärung der doppelten Zersetzung geben und hat überhaupt, wenn wir aufrichtig seyn wollen, nur dadurch Dienste geleistet, daß sie die Wissenschaft gegen die Uebereilungen der Alchemisten schützte. Eine neue That-sache ist aus derselben nicht hervorgegangen.

Man hält sie gewöhnlich für unentbehrlich, um von den Fällen der einfachen Wahlverwandtschaft, in welchen ein freier Körper einen verbundenen ausscheidet und substituiert, Rechenschaft zu geben. Diesen Thatsachen verdankt sie ihren Ursprung, ist aber nur eine sehr mangelhafte und unbestimmt Umschreibung derselben.

Der Apparat,* welcher in Pogg. Ann. Bd. 98, Fig. 3, Taf. I abgebildet und mir so nützlich gewesen ist, eignet sich sehr gut, um diesen Vorwurf zu begründen und zu veranschaulichen. Wir nehmen zur Anode im Gläschen A eine amalgamirte Zink- oder Cadmiumplatte, füllen dasselbe

nebst dem Gefäse *B* mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium, während *C* eine verdünntere Lösung eines Kupfer- oder Silbersalzes und die Kathode aus einem dieser Metalle erhält. Es entsteht dadurch ein Daniell'sches Element von anderer, als der gewöhnlichen Form, in dem sich die Flüssigkeiten sehr langsam mischen. Der Strom desselben, welcher nach der Verbindung der beiden Pole entsteht, ist zwar durch die Länge der flüssigen Leiter sehr geschwächt, aber sehr constant, und wird für wissenschaftliche Arbeiten manchmal gute Dienste leisten.

Für das Kupfer oder Silber, welches auf der Kathode sich ansetzt, wird genau ein Aequivalent Zink oder Cadmium gelöst. Da die Flüssigkeit am positiven Pol ungetrübt bleibt, so treten diese Metalle mit einem Aequivalent Chlor in Verbindung. Es wird nicht das Wasser, wie man vielleicht allgemein annimmt, zersetzt, sondern die Verhältnisse sind genau dieselben, wie in meinen früheren Versuchen, wo bloß ein stärkerer Strom die Vorrichtung durchfloß. Durch die quantitative Analyse kann man sich überzeugen, daß 0,485 des Aequivalentes Kalium aus dem Gefäse *A* wandert und 0,515 des Aequivalentes Chlor hineintritt.

Alle Metalle, welche in der elektrischen Spannungsreihe elektropositiver als Kupfer oder Silber sind, *substituiren hier das Kalium*. Letzteres wird nämlich nicht frei, sondern verdrängt an der Gränzfläche mit der zweiten Lösung das Kupfer und Silber aus der Verbindung. Wir können das Wasser ganz ausschließen, das Zink oder Cadmium mit feuerflüssigem Chlorkalium, das Silber mit geschmolzenem Chlorsilber umgeben und erhalten dasselbe Resultat. Wenn die gewöhnliche chemische Theorie des Galvanismus noch durch Beispiele widerlegt werden müßte, so könnte die Contacttheorie jene Combination als treffliches *experimentum crucis* benutzen.

Taucht die Elektrode von Kupfer oder Silber in das Chlorkalium, in welchem Zink oder Cadmium sich befindet, so stellt sich sogleich der Gegenstrom ein, und der primäre

sinkt fast auf Null. Die letztgenannten Metalle bleiben so gut wie unverändert und verhalten sich, wie wenn sie allein in der Flüssigkeit wären.

In unserem Daniell'schen Elemente ist die Gesamt-wärme, welche der Strom erregt, gleich der Wärmemenge, die bei der Bildung des Chlorzinks oder Chlorcadmiums frei wird, vermindert um diejenige, welche zur Reduction des Chlorsilbers nöthig war. Darin bestehen ja die einzigen Veränderungen, welche derselbe hervorbringt. Der Erfolg der chemischen Processe, welche der einfachen Wahl-verwandtschaft zugeschrieben werden, ist daher bedingt von der Wärmemenge, welche die Aequivalentgewichte der Körper im isolirten Zustande mehr enthalten, wie im verbundenen. Soll ein gegebener Stoff einen anderen in einer Verbindung substituiren und letzteren in den isolirten Zustand versetzen, so darf das Wärmeaequivalent des ersteren nicht kleiner seyn, wie das des letzteren. Es bedingt die sogenannte Verwandtschaft, und von ihm wird die elektromotorische Kraft des galvanischen Stromes abhängen.

Diese Verbindungswärme kann aber nur zum kleinsten Theil als chemische Spannkraft gedacht werden; denn tritt die Zersetzung der flüssigen Verbindungen unter solchen Verhältnissen ein, wo die Bestandtheile nicht die Eigen-schaften des isolirten Zustandes annehmen, *so ist die Zer-setzbarkeit der elektrischen Leistungsfähigkeit proportional und steht in gar keiner Beziehung zur Verbindungswärme.*

Die Arbeit, welche der Strom bei der Elektrolyse verrichtet, wenn die Ionen an den Elektroden frei werden, und welche durch die Polarisation angezeigt ist, wird nur zum allerkleinsten Theil auf die Trennung verwendet. Dieselbe dürfte vielleicht fast ganz darin bestehen, daß den Ionen der Zustand der Bewegung zurückgegeben, ihre Moleküle mit der lebendigen Kraft wieder versehen werden, welche sie im isolirten Zustande besitzen, und von welcher ihre Eigen-schaften abhängen. Die meisten zusammengesetzten Ionen, welche wir in unseren Versuchen gefunden, bestehen im isolirten Zustande nicht fort. Die Isomeren, an deren

Studium wir grosse Erwartungen knüpfen dürfen, stellen die außerordentlich wichtige Thatsache fest, daß dieselbe chemische Materie verschiedene Wärmemengen binden kann und in diesen Zuständen eine verschiedene Verwandtschaft äusser und mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften versehen ist.

Die erörterten Verhältnisse scheinen mir vielfach und sogar von wissenschaftlichen Autoritäten nicht unterschieden und in ihren Untersuchungen außer Acht gelassen zu seyn. Die HH. Weber und Kohlrausch hatten sich die wichtige Aufgabe gestellt, die Elektricitätsmenge, welche den Querschnitt des Leiters bei der Einheit des Stromes in der Einheit der Zeit durchfließt, nach mechanischem Maafse zu messen. Sie entluden zu dem Ende eine leydener Flasche, welche eine in diesem Maafse gemessene Elektricitätsmenge enthielt, durch ein System von Leitern, zu welchen der Draht der Tangentenbussole, die Erde und zwei lange mit Wasser gefüllte Uförmige Röhren gehörten. Die Erde sowie die Wassersäulen leiten aber die Elektricität nur elektrolytisch; Wasserstoff und Sauerstoff werden frei und bedingen Polarisationsverhältnisse, deren störende Einwirkung auf den Versuch unberücksichtigt blieb. Mir scheint, daß unsere heutigen Kenntnisse nicht hinreichen, letztere zu ermitteln, und daß die Ablenkung der Tangentenbussole verschieden ausfallen müfs, wenn die gleichstark geladene leydener Flasche durch Systeme von Leitern, in denen die Anzahl der Wassersäulen variirt, entladen wird. Denn findet letzteres nicht statt, so werden wir mit der kleinsten Elektricitätsmenge unendlich grosse Quantitäten Wasser zersetzen können, indem wir in die Bahn derselben unendlich viele Röhren einschalten.

Bei der Anwendung des Resultates, welches jene Forcher gefunden, auf die Elektrolyse wurde eine Widerstandsbestimmung der verdünnten Schwefelsäure, welche auf 1 Theil Schwefelsäure ungefähr 9 Theile Wasser enthielt, von ihnen zu Grunde gelegt und vorausgesetzt, daß die Leitung des Stromes von den Wassertheilchen und nicht von den Theilchen des Schwefelsäurehydrates vollzogen

wurde
nissen
einig

D
schun
in A
sind
erke
Theo
haut.
sehe

F
wie
gebil
Zeite
tensi
her
des H
Meng
Eine
der
ihren
Thei
setzt

U
von
klang
chen
abste
der G
werd
entg
Die
den
den
Hrn.

1)

wurde. Diese Annahme ist mit den quantitativen Ergebnissen meiner elektrolytischen Bestimmungen nicht zu vereinigen.

Das Rätsel, welches im chemischen Processe der Forschung vorliegt, wird noch große Mühen und Arbeiten in Anspruch nehmen. In den elektrolytischen Vorgängen sind die Schlingen des geschürzten Knotens deutlicher zu erkennen. Hr. Clausius glaubt denselben durch seine Theorie zu lösen, während er ihn, wie mir scheint, nur zerhaut. Die Einwände, welche ich dagegen erheben musste, sehe ich durch die Erwiderung¹⁾ nicht entkräftet.

Bei der Elektrolyse erkennen wir auf das Bestimmteste, wie der elektrische Strom von den ponderablen Theilchen gebildet wird, da die Anzahl der jeden Querschnitt in der Zeiteinheit durchlaufenden Ionen proportional mit seiner Intensität ist. Die herrschende Elektricitätstheorie knüpft daher die elektrischen Fluida auf das innigste an die Ionen des Elektrolyten, lässt jedes Anion und Kation mit derselben Menge negativer und positiver Elektricität verbunden seyn. Eine Bewegung der Elektricitäten wird so ohne Bewegung der Ionen unmöglich. Diese ponderablen Theilchen mit ihren elektrischen Atmosphären vertreten hier die elektrischen Theilchen selbst, welche im metallischen Leiter vorausgesetzt sind.

Um den stationären Strom, bei welchem jeder Querschnitt von derselben Elektricitätsmenge durchflossen wird, in Einklang mit der Theorie der elektrischen Fluida, deren Theilchen sich nach dem Newton'schen Gesetze unter einander abstoszen und anziehen, zu bringen, muss freie Elektricität auf der Oberfläche der Leiter in bestimmter Weise angenommen werden, welche die verbundenen Elektricitäten im Innern, in entgegengesetzter Richtung zu einander, in Bewegung setzt. Die freie Elektricität an der Oberfläche ist bei dieser Theorie den elektrolytischen Leitern nicht weniger nothwendig als den metallischen. Für letztere allein war sie zunächst von Hrn. Kirchhoff vorausgesetzt. Hr. Clausius statuirt sie,

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 525.

als sich von selbst verstehend, für erstere. Allein es ist zu beachten, daß die Theorie, um den Thatsachen gerecht zu werden, für die elektrischen Theilchen im Elektrolyten die hier mit denselben untrennbar verbundenen Ionen substituiert hat. Letztere müßten daher auch an der Oberfläche erscheinen und die Wirkung auf das Innere ausüben. Ich vermag nicht zu begreifen, wie man für diesen Zweck die metallische Leitung dem Elektrolyten zuschreiben und nichtsdestoweniger die Kraft, welche die freie Elektricität an der Oberfläche auf das Innere des Querschnitts ausübt, auf die an die Ionen gebundenen Elektricitäten beschränken kann. Ich vermag mir aber auch kein Verhältnis zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung zu denken, bei welchem das Faraday'sche Gesetz aus unserer Elektricitäts-theorie folgt.

Der Schlufs, zu dem Hr. Clausius aus seinen Prämissen gelangt, steht meinen Erfahrungen nach mit der Wirklichkeit im Widerspruche. Es sollen nämlich die Bewegungen der Ionen nicht ein Resultat des elektrischen Stromes seyn, sondern bereits bestehen und von der Elektricität an der Oberfläche bloß in der Richtung geändert werden. Die Moleküle sollen bei ihren stets vorhandenen Bewegungen nicht nur sehr oft in solche Lagen zu einander kommen, wo sie ihre beiden Ionen gegenseitig austauschen, sondern auch nicht selten so an einander prallen, daß bloß das Kation des einen mit dem Anion des anderen sich verbindet, während das Kation des letzteren und das Anion des ersten frei werden. Es sind bloß die letztergenannten Zersetzung, welche die Theorie der Elektrolyse von Hrn. Clausius brauchen kann. Bis jetzt ist kein Chemiker so kühn gewesen, sie anzunehmen; die Vorstellung von Hrn. Williamson scheint mir im Wesentlichen auf diejenige hinauszukommen, welche Gay-Lussac in der früher erwähnten Abhandlung erörtert.

Für Chlorkalium habe ich die Untersuchung (zweite Mittheilung §. 14) auf sehr verdünnte wässerige Lösungen (etwa 1 Theil Salz in 500 Theile Wasser) ausgedehnt und ge-

funden, wie immer noch für die Analyse die Zersetzung das Salz allein trifft. Die Ueberführungen von Chlor und Kalium sind fast dieselben, wie bei der stärksten Concentration. Wir haben in diesem Falle auf 1 Molekül ClK etwa 4000 Moleküle HO. Wie oft muß das erstere, ehe es einmal einem gleichartigen Molekül begegnet, mit Wassertheilchen zusammenstoßen! Die eigenthümlichen Lagen, in denen zwei Ionen ausscheiden, und welche für die Elektrolyse allein in Betracht kommen, können unmöglich die am häufigsten eintretenden seyn. Diese Molecularbewegungen müssen daher äußerst lebhaft seyn, wenn sie den Bedürfnissen von nur mäßigen Strömen genügen sollen. Die Wände der Gefäße, welche leitende Flüssigkeiten enthalten, erleiden aber keinen anderen Druck, wie denjenigen, welchen die Schwere erzeugt. In den Diffusionserscheinungen sehen wir, wie äußerst langsam die Salztheilchen ihren Platz verlassen und im Wasser sich bewegen. Ob man für die Stromintensität eine Gränze sich denken darf, will ich gar nicht erörtern.

Es scheint mir eine sehr merkwürdige Thatsache, daß Verbindungen, wie ClH, welche flüssig zu den bestleitenden Elektrolyten gehören, im gasförmigen Zustande den Strom vollständig für unsere sehr empfindlichen Galvanometer isoliren. Es läßt sich dieselbe nicht, wie Hr. Clausius glaubt, aus der geringen Dichtigkeit des letztgenannten Zustandes, wie er gewöhnlich vorliegt, erklären. Denn bei den sehr verdünnten Lösungen der Salzsäure, welche ich benutzt, enthalten gleiche Volumina weniger Moleküle von ClH, als sich in dem Gase bei dem gewöhnlichen Drucke der Luft finden. Dennoch trifft die Spaltung im ersten Falle die Theilchen von ClH so gut wie allein. Ich beabsichtige diese Thatsache experimentell etwas näher zu untersuchen, wenn ich mir die nöthigen Apparate verschaffen kann.

In meinen elektrolytischen Mittheilungen habe ich mir die Freiheit genommen, die Theorien von Forschern zu erörtern und theilweise zu bekämpfen, deren hohe Verdienste um die Wissenschaft ich nicht weniger als die eifrigsten

Anhänger derselben, bewundere. Ich würde mir diese Opposition nicht erlaubt und meine individuelle Auffassung der ihrigen untergeordnet haben, wenn nicht nackte Thatsachen damit in Widerspruch geriethen, welche nach einem sehr einfachen Verfahren, in möglichst einfachen Apparaten, durch analytische Bestimmungen gewonnen wurden, die häufig auf ein bloses Abdampfen und Wägen hinauslaufen. Das Bedenken, dass dennoch diese Thatsachen unrichtig seyn können, suche ich durch die Erwägung zurückzudrängen, dass der Fehler alsdann bald und leicht von dem unbefangenen Prüfenden gefunden werden wird, und nur mir, nicht der Wissenschaft, Nachtheil bringen kann. Anders verhält es sich mit den Theorien ihrer Autoritäten. So segensreich sie wirken, wenn sie begründet, so verderblich hemmen sie den Fortschritt oft Jahrhunderte lang, wenn sie unrichtig waren.

Münster, den 16. Januar 1859.

II. Ein Vergleich zwischen der Modification des mittleren Volums und der des mittleren Brechungsvermögens; von P. Kremers.

Die Salzatome, deren wässerige Lösungen im Folgenden hinsichtlich der Modification zweier mittleren Eigenschaften mit einander verglichen werden, sind die siebenundzwanzig, welche entstehen, wenn von den conjugirten Triaden

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

jedes Glied sich nach und nach mit jedem Gliede der Triade

Cl, Br, J

verbindet. Die Modification des mittleren Volums dieser

Salzlösungen wurde bereits früher (Bd. 104, S. 133) untersucht und sind die weiter unten angeführten Zahlenwerthe bis auf einige wenige Ergänzungen¹⁾ jener Arbeit entlehnt. Auch wurden bereits früher (Bd. 101, S. 133) die Brechungsexponenten mehrerer dieser Salzlösungen und daraus abgeleitete Werthe für deren Brechungsvermögen (Bd. 101, S. 459) angeführt. Zur Vervollständigung des Materials habe ich noch verschiedene Brechungsexponenten bestimmt, welche in der hiernächst folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die Exponenten beziehen sich auf dasselbe rothe Licht, dessen Exponenten für den Uebergang aus Luft in Wasser früher (a. a. O.) von Beer und mir gemeinschaftlich zu 1,3320 bei 16° C. gefunden wurde. Die Beobachtungen wurden überdies genau in der früheren Weise angestellt, mit demselben Goniometer, mit demselben Prisma, und finden sich in der nächstfolgenden Tabelle sechs mit einem Sternchen bezeichnete Exponenten, welche ich noch während meines Aufenthaltes in Bonn gemeinschaftlich mit A. Beer beobachtet habe. Diese sechs letzteren Lösungen wurden, wie die früheren, sogleich nach jedem Versuche auf die an verschiedenen Orten angegebene Weise analysirt²⁾; bei den anderen Lösungen dage-

- 1) Die ergänzenden Beobachtungen sind hiernächst zusammengestellt. Die einzelnen Columnen entsprechen den früheren (Bd. 104, S. 155) und wurden auch die Lösungen in der früher angegebenen Weise analysirt.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Cd Cl	1,7266	114,2	124,8	124,06
Zn Br	1,3371	43,9	39,0	107,72
	1,7190	112,7	100,1	123,90
	2,1095	211,1	187,5	147,5
Ca J	2,0065	190,4	129,4	144,7
Mg J	1,9098	151,4	108,8	131,6
Zn J	1,9906	177,9	111,4	139,6

- 2) Der Gehalt der Lösungen von Brom- und Jodlithium wurde durch Bestimmung des Gehalts an Brom oder Jod ermittelt, da die so erhaltenen WVerthe den wirklichen jedenfalls viel näher liegen, als die andern,

gen habe ich mir die zeitraubenden Analysen erspart und deren Gehalt an wasserfreien Salzatomen aus ihren spezifischen Gewichten durch die graphische Methode abgeleitet; sie wurden daher auch unmittelbar vor der Bestimmung der spezifischen Gewichte und Brechungsexponenten ausgekocht.

welche man durch Bestimmung des Gehalts an Lithium erhält, sofern nämlich der durch die Auflöslichkeit des kohlensauren Lithons in den Salzlösungen verursachte Fehler bei letzterer Bestimmungsweise verdoppelt oder verdreifacht, bei ersterer dagegen um ebensoviel verminderd wird. Dieser Fehler scheint in nicht geringerem Grade auch bei den Zinksalzen störend aufzutreten und wurde daher, da ich nicht wußte, ob die früher untersuchte Lösung von Bromzink auch, wie die sämmtlichen übrigen Salzlösungen, einen geringen Überschuss an Basis enthielte, diese Lösung mit einem Überschuss von kohlensaurer Zinkoxyd erwärmt. Die nicht unbedeutende Quantität von Zinkoxyd, welche hierbei in Lösung überging, wurde beim Erkalten, wahrscheinlich als basisches Salz, wieder abgeschieden und überdiess auch noch, als die stark concentrirte Lösung so weit verdünnt wurde, daß sie einem Concentrationsgrade von 39 Atomen entsprach. Diese und die beiden anderen, aus ihr durch Concentriren erhaltenen Lösungen lieferten die in vorstehender Tabelle angeführten Resultate, die sich von den früheren so wenig unterscheiden, daß es bei den Lösungen das Verhältnis von Säure und Basis wohl als dasselbe angenommen werden kann. Dass diese Lösungen immer noch nicht vollständig neutral sind, davon überzeugte mich ein abermaliger Niederschlag, welcher entstand, als die Lösung vom dem Concentrationsgrade 39 wieder bis auf die Hälfte verdünnt wurde. Es wird daher auch hier, wie bei den Lithiumsalzen, nöthig seyn, die Gröfse des constanten Fehlers zu bestimmen und ich werde daher nicht bloß bei den noch folgenden Untersuchungen das Verhältnis zwischen Säure und Basis möglichst genau zu bestimmen suchen, so oft die Lösungen basische Salze aufzulösen scheinen, sondern nachträglich auch noch bei den Lösungen, von denen ich früher (Bd. 104, S. 157) ausgegangen bin und welche ich zu diesem Zweck aufbewahrt habe. Die vielen Regelmäßigkeiten, welche bisher beobachtet wurden, lassen wohl vermuthen, daß es sich hierbei im Allgemeinen nur um kleine Unterschiede handeln wird. Sollten indeß nichtsdestoweniger die Abweichungen von der Neutralität hin und wieder sich als erheblich herausstellen, so wäre die nächste Aufgabe alsdann, die Lösungen der reinen Säuren in derselben Weise zu untersuchen und aus diesen Resultaten die WVerthe für die vollkommen neutralen Lösungen zu deduciren.

C
Salze;

B

Lösun
selben

C

Gewic
wie si

D

wichts
theils
größte

Colun

E

F

G

A

Li Br

Li J

Ca J

Sr J

Mg C

Zn C

Columne A enthält die chemischen Zeichen der gelösten Salze;

B die beobachteten spezifischen Gewichte der luftfreien Lösungen bei 19°5 C., das des luftfreien Wassers bei derselben Temperatur als Einheit gesetzt;

C die Gewichtstheile des in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthaltenen wasserfreien Salzes, wie sie die Analyse ergeben;

D die Anzahl der in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthaltenen wasserfreien Salzatome, theils aus den Gewichtstheilen der Columne C berechnet, größtentheils abgeleitet aus den spezifischen Gewichten der Columne B;

E die Temperaturen;

F das doppelte Minimum der Ablenkung und

G die Brechungsexponenten.

	A	B	C	D	E	F	G
Li Br			24,4	28,2	17° C.	52° 48'	1,3645*
			60,2	69,6	16	58 53	1,4022*
	1,5363			125,5	17	65 16	1,4407
Li J			58,9	44,1	17	59 50	1,4080*
			138,0	103,3	18	72 37	1,4836*
Ca J	1,1883			16,7	16	53 42	1,3701
	1,4128			39,4	16	61 3	1,4154
	1,7570			83,0	17	72 46	1,4845
	2,0065	190,4	129,4	17		81 30	1,5334
Sr J			73,5	43,0	18	62 16	1,4227*
			161,3	94,4	17	75 57,5	1,5026*
Mg Cl	1,1224			34,0	15	53 25	1,3683
	1,2096			63,6	17	57 29	1,3936
	1,3408			115,5	16	63 40	1,4311
Zn Cl	1,2006			39,6	15	54 10	1,3730
	1,3690			83,0	15	59 7,5	1,4037
	1,5521			141,5	15	64 28	1,4359

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
Cd Cl	1,2192		30,6	15	53	40
	1,4164		62,6	15	58	57
	1,7102		121,3	15	66	55
Mg Br	1,2333		33,8	17	55	10
	1,5031		82,5	17	63	51
Zn Br	1,3371	43,9	39,0	16	56	35,5
	1,7190	112,7	100,1	13	65	56
	2,1095	211,1	187,5	18	75	32
Cd Br	1,3310		32,0	14	55	31
	1,5951		62,5	16	61	48
Mg J	1,3254		31,6	16	58	7
	1,6333		68,4	16	68	26,5
	1,9098	151,4	108,8	16	77	56,5
Zn J	1,4033		34,2	17	59	20
	1,5563		50,6	16	63	37
	2,0286		117,8	17	77	5,5
Cd J	1,2934		21,2	16	55	9
	1,5983		47,0	16	63	22
						1,3792
						1,4293

Wie früher, so wurde auch jetzt wieder der Verlauf des Brechungsexponenten bei wachsendem Concentrationsgrade der Salzlösungen durch eine Parabel zweiten Grades dargestellt. Dafs diese Parabel, wenigstens in einzelnen Fällen, den Verlauf des Brechungsexponenten nicht ganz so genau angiebt, als es wohl wünschenswerth wäre, davon kann man sich mittelst der vorstehenden Zahlen leicht überzeugen. Bei Cd Cl z. B. berechnet sich aus den Concentrationsgraden von 0 und 62,6 und 121,3 Atomen für den Concentrationsgrad 30,6 Atome der Brechungsexponent 1,3690, welcher sich also von dem gefundenen 1,3699 um nicht weniger als 0,0009 unterscheidet, ein Fehler, welcher gröfser ist als der, womit die Ablesungen am Goniometer behaftet sind. Wenn nichtsdestoweniger die fröhre Interpolationsweise beibehalten wurde, so wurden die ihr anhaf-

tenden Fehler doch wenigstens theilweise dadurch beseitigt, dass die beobachteten Concentrationsgrade nicht allzuweit auseinander lagen.

Wenn nun wieder, wie früher, der Ueberschuss des Brechungsexponenten über den des Wassers oder eines anderen näher angegebenen Concentrationsgrades in dem Falle, wo die Abscisse den Gehalt an Atomen darstellt, durch $a'x - b'x^2$ dargestellt wird, so berechnen sich die Constanten a' und b' wie folgt:

	Log. $a' + 10.$	Log. $b' + 10.$	
Li Br	7,09688	4,54026	28,2 — 69,6 ¹⁾)
	7,00218	4,35804	28,2 — 69,6 — 125,5
Li J	7,28209	4,63606	
Ca J	7,38068	4,86064	16,7 — 39,4
	7,26531	4,77084	39,4 — 83,0 — 129,4
Sr J	7,37314	4,76824	
Mg Cl	7,07242	4,52478	34,0 — 63,6
	6,95556	4,21003	34,0 — 63,6 — 115,5
Zn Cl	7,07622	4,59675	39,6 — 83,0
	6,88886	4,18757	39,6 — 83,0 — 141,5
Cd Cl	7,12856	4,53923	30,6 — 62,6
	7,03946	4,35957	30,6 — 62,6 — 121,3
Mg Br	7,18404	4,57931	
Zn Br	7,21448	4,71031	39,0 — 100,1
Cd Br	7,22734	4,65353	
Mg J	7,35282	4,75681	31,6 — 68,4
	7,26529	4,63811	31,6 — 68,4 — 108,8
Zn J	7,39879	5,03803	34,2 — 50,6
	7,36011	4,82586	50,6 — 117,8
Cd J	7,37195	4,78206	

Mittelst der vorstehenden Formel und den angegebenen Werthen berechnen sich für die folgenden Concentrationsgrade die beistehenden Brechungsexponenten.

- 1) So oft von den drei Concentrationsgraden, welche bei Berechnung der Parabeln zu Grunde gelegt wurden, nur zwei angegeben sind, ist der dritte immer 0, d. h. reines Wasser.

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
20	1,3472	1,3499	1,3488	1,3556	1,3576	1,3568	1,3686	1,3689	1,3693
30,9	1,3550	1,3586	1,3570	1,3673	1,3701	1,3683	1,3870	1,3878	1,3871
41,5	1,3622	1,3664	1,3646	1,3779	1,3813	1,3783	1,4040	1,4054	1,4028
60	1,3741	1,3783		1,3945	1,3988		1,4313	1,4342	1,4263
80	1,3859			1,4104	1,4144		1,4575	1,4627	1,4460
100	1,3965			1,4249			1,4802		

Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
20	1,3543	1,3543	1,3575	1,3610	1,3627	1,3640	1,3748	1,3777	1,3767
30,9	1,3653	1,3651	1,3702	1,3756	1,3777	1,3799	1,3962	1,3990	1,3990
41,5	1,3753	1,3747	1,3818	1,3889	1,3912	1,3943	1,4157	1,4172	1,4193
60	1,3908	1,3893	1,4002	1,4100	1,4118	1,4171	1,4466	1,4454	
80	1,4064	1,4021	1,4184	1,4299	1,4302		1,4765	1,4725	
100	1,4208	1,4141	1,4349		1,4445		1,5032	1,4942	

Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
20	1,3552	1,3581	1,3610	1,3622	1,3644	1,3662	1,3772	1,3769	1,3815
30,9	1,3669	1,3709	1,3738	1,3775	1,3806	1,3831	1,3993	1,3994	1,4059
41,5	1,3776	1,3826		1,3917	1,3955	1,3984	1,4192	1,4199	1,4280
60	1,3948	1,4008		1,4145	1,4191	1,4222	1,4509	1,4526	1,4625
80	1,4113			1,4366	1,4414		1,4805	1,4834	
100	1,4256			1,4560			1,5054		

Um die Zahlen der vorstehenden Tabelle besser übersehen zu können, sind dieselben in Fig. 4 Taf. VII graphisch dargestellt. Von allen in dieser Figur dargestellten Curven verlaufen unstreitig keine regelmäfsiger als die der dritten Triade Ca, Sr, Ba; denn sowohl mit Cl als auch mit Br oder J verbunden, liegen die einzelnen Curven gerade so übereinander, wie die Gewichte der Atome Ca, Sr, Ba aufeinander folgen. Dafs von den beiden Seiten-triaden gerade die schwerste die am meisten regelmäfsigen Verhältnisse darbietet, dieser Umstand verdient insofern wohl einige Beachtung, als er geeignet scheint, auf die richtige Deutung anderer, anscheinend weniger regelmäfsiger Verhältnisse hinzuleiten. Sofern nämlich die Glieder einer Triade einander so ähulich sind, dafs sie gleichsam fast als ein und dieselbe Masse und hauptsächlich nur durch die Masse wirken, können die Atome Ca, Sr, Ba, in Verbindung mit ein und derselben Masse¹), hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften Regelmäfsigkeiten darbieten, welche die leichteren Atome Mg, Zn, Cd, in Verbindung mit denselben

1) Cl + 100 Wässer oder Br + 100 Wässer oder J + 100 Wässer.

Massen
drei L
Es ist
Zn, C
gelmä
Ca, S
fernen
die M
Falle
sten M
den a
ser d
teren
chend
schwe
diese
dem
ist un
dafs e
einzel
len sc
sen m
W
Triad
homob
sind b
schied
liche
weit v
deren
seyn,
Intens
ten Z
Ansich
stützt,
der, d
eine L
Pogg

Massen, nicht in gleicher Weise zeigen, und die bei den drei leichtesten Atomen Li, Na, K noch mehr zurücktreten. Es ist daher wohl erklärlich, dass bei der Mitteltriade Mg, Zn, Cd nur die beiden Seitenglieder Mg und Cd die Regelmässigkeit darbieten, welche bei der schwersten Triade Ca, Sr, Ba für alle Glieder hervorgehoben wurde, und dass ferner bei der leichtesten Triade Li, Na, K selbst die für die Mitteltriade hervorgehobene Regelmässigkeit nur in dem Falle eintritt, wo die Atome Li, Na, K mit der relativ kleinsten Masse (Cl + 100 Wasser) verbunden sind, in den beiden anderen Fällen (Br + 100 Wasser und J + 100 Wasser) dagegen gänzlich verschwindet. Dass die beiden leichteren Triaden Mg, Zn, Cd und Li, Na, K bei nur hinreichend gesteigerter Concentration die Regelmässigkeiten der schwersten Triade Ca, Sr, Ba in gleichem Umfange wie diese zeigen werden, ist eine Vermuthung, welche schon dem Vorangehenden zufolge nicht mehr ganz ungegründet ist und für welche überdies auch noch der Umstand spricht, dass die Triade Cl, Br, J, wo die Gewichtsunterschiede der einzelnen Atome so sehr bedeutend sind, sich in allen Fällen so äußerst regelmässig verhält, gleichgültig, welche Massen mit ihr verbunden sind.

Wenn man nicht mehr die Glieder ein und derselben Triade mit einander vergleicht, wenn man vielmehr zu den homologen Gliedern der conjugirten Triaden übergeht, so sind hier wohl nicht so sehr in Folge der Gewichtsunterschiede, als vielmehr in Folge der weit geringeren Aehnlichkeit dieser Atome die Intensitäten ihrer Eigenschaften weit verschiedener und, verbinden sich diese Atome mit anderen constanten Massen, so müssen diese schon bedeutend seyn, ehe dadurch die regelmässige Aufeinanderfolge der Intensitäten, welche die homologen Atome in ihrem isolirten Zustande zeigen würden, gestört wird. Die vorstehende Ansicht wird durch die Curven der Fig. 4 Taf. VII unterstützt, denn erstlich verlaufen dieselben so weit von einander, dass, wie aus den vorstehenden Zahlen zu ersehen ist, eine Kreuzung nirgendwo stattfindet; ferner ist die Aufein-

anderfolge der Curven in allen Fällen ganz regelmässig und zwar die der Gewichte der homologen Atome, so dass also

die Curve Li unter Mg und diese unter Ca,

Na " Zn " " Sr,

K " Cd " " Ba

verläuft, und dies ebensowohl, wenn die genannten neun Atome mit Cl, als auch wenn sie mit Br oder mit J verbunden sind; endlich betrifft der einzige Fall, wo die Curven zweier homologer Atome aller Wahrscheinlichkeit nach sich kreuzen werden, auch wieder zwei der leichtesten, nämlich Mg und Ca, und selbst diese erst dann, wenn sie mit der schwersten der drei Massen Cl, Br, J (+100 Wasser) verbunden sind¹⁾.

Die hiernächst zusammengestellten specifischen Gewichte, welche bei der Berechnung des Brechungsvermögens zu Grunde gelegt wurden, sind, mit Ausnahme von Zn Br, aus den früheren Beobachtungen mittelst graphischer Interpolation abgeleitet²⁾. Wenn demnach die Temperaturen, bei denen die Intensitäten der specifischen Gewichte und der Brechungsexponenten gemessen wurden ($19^{\circ}, 5$ C. und 16° C.), nicht genau dieselben sind, so sind sie doch wenigstens so genähert, dass der Vergleich wohl zulässig ist, und dies um so mehr, da die Intensität einer dieser Eigenschaften durch Änderungen der Temperatur nur sehr geringe Änderungen zu erleiden scheint.

1) Die Curven MgJ und CaJ kreuzen sich vielleicht bei einem Concentrationsgrade von 120 Atomen.

2) Da die specifischen Gewichte direct aus den gefundenen Werthen und nicht aus den früher angegebenen Interpolationswerthen der Volumina abgeleitet wurden, so können wohl die Werthe beider, der specifischen Gewichte und der Volumina, mitunter nicht ganz genau übereinstimmen. Die etwaigen Fehler der Interpolation sind übrigens hier nicht so sehr störend, da ein Fehler von Eins in der letzten Decimale der specifischen Gewichte in der Regel auch einem Fehler von Eins in der letzten Stelle der unten folgenden Werthe des Brechungsvermögens entspricht, und daher mögen die Werthe der specifischen Gewichte so lange beibehalten werden, bis mich andere Fragen doch wohl bestimmen werden, die Curven genauer zu berechnen.

Atome
20
30,9
41,5
60
80
100

Atome
20
30,9
41,5
60
80
100

Atome
20
30,9
41,5
60
80
100

I
graph
len
ben.
ssig
nerha
hier
den,
mäfs
bei
Curv
wiek

A
telst
mel
gend
ben,
mult
sers

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
20	1,044	1,076	1,084	1,112	1,146	1,152	1,182	1,211	1,217
30,9	1,066	1,113	1,125	1,166	1,218	1,224	1,271	1,314	1,322
41,5	1,086	1,145	1,160	1,217	1,282	1,288	1,351	1,404	1,407
60	1,118	1,198		1,298	1,386		1,479	1,547	1,546
80	1,149			1,378	1,486		1,603	1,685	1,672
100	1,178			1,451			1,715		

Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
20	1,074	1,110	1,146	1,143	1,182	1,215	1,214	1,250	1,278
30,9	1,112	1,163	1,221	1,214	1,273	1,321	1,319	1,371	1,413
41,5	1,145	1,208	1,288	1,279	1,356	1,416	1,415	1,473	1,536
60	1,199	1,282	1,400	1,385	1,489	1,575	1,569	1,635	
80	1,254	1,357	1,510	1,491	1,613		1,717	1,788	
100	1,305	1,428	1,612		1,719		1,851	1,922	

Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
20	1,084	1,131	1,173	1,156	1,200	1,233	1,222	1,265	1,307
30,9	1,128	1,197	1,260	1,234	1,300	1,349	1,332	1,394	1,454
41,5	1,166	1,255		1,306	1,391	1,455	1,432	1,511	1,591
60	1,230	1,355		1,423	1,539	1,624	1,588	1,700	1,804
80	1,290				1,537		1,737	1,878	
100	1,346				1,639		1,861		

Die vorstehenden Zahlen wurden bereits früher (a. a. O.) graphisch dargestellt, und wurden auch schon dort die vielen Regelmässigkeiten, welche hier herrschen, hervorgehoben. Es wurde auch schon bemerkt, dass diese Regelmässigkeiten bei irgend einer bestimmten Temperatur nur innerhalb bestimmter Concentrationsgrade gelten, und mag hier als Ergänzung des Früheren noch hervorgehoben werden, dass die einzige damals beobachtete Störung der regelmässigen Aufeinanderfolge der Curven, bedingt durch die bei dem Concentrationsgrade 50 eintretende Kreuzung der Curven Na J und K J mit den so eben (S. 592 u. f.) entwickelten Ansichten ganz gut vereinbar ist.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnen sich nun mittelst der schon früher (Bd. 101, S. 462) besprochenen Formel $\frac{r}{d}$ für das Brechungsvermögen der Salzlösungen folgende Werthe, wobei indess zu bemerken ist, dass dieselben, der grösseren Einfachheit wegen, mit der Zahl 1000 multiplicirt sind, das Brechungsvermögen des reinen Wassers also als 1000 angenommen ist.

VVasser = 1000.

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
20	969	942	934	915	889	884	869	849	845
30,9	954	917	906	880	845	839	819	793	788
41,5	942	896	883	850	809	803	780	752	749
60	923	864		807	758	754	727	696	693
80	906			768			683	652	649
100	890			737			648		

Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
20	947	916	889	894	866	843	850	827	809
30,9	922	881	843	851	812	784	795	766	743
41,5	902	854	805	815	770	739	751	722	694
60	871	814	751	764	712	675	692	664	
80	842	776	705	720	666		646	618	
100	817	743	668		631		610	584	

Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
20	939	901	871	885	854	832	846	817	794
30,9	910	860	819	838	798	770	789	754	726
41,5	887	827		800	753	722	744	705	674
60	851	776		746	692	657	686	641	609
80	821			702	642		640	593	
100	795			667			607		

Wenn man die vorstehenden Werthe in derselben Weise graphisch darstellt, wie früher die Werthe der Volumina und der specifischen Gewichte dargestellt wurden, so daß nämlich die wachsenden Concentrationsgrade durch Abscissen und das diesen entsprechende Brechungsvermögen durch Ordinaten ausgedrückt ist, so erhält man Curven, welche sich von denen der specifischen Gewichte hauptsächlich nur dadurch unterscheiden, daß Verlauf und Aufeinanderfolge im Wesentlichen in allen Fällen den früheren gerade entgegengesetzt sind, so daß sie, gleichsam nur als umgekehrtes Spiegelbild von jenen erscheinend, alles das wieder auffinden lassen, was früher (Bd. 104, S. 133 u. f.) hinsichtlich der Curven der specifischen Gewichte hervorgehoben wurde. Es mag daher, um Wiederholungen zu vermeiden, hier ebensowohl auf die frühere Figur als auch auf die zugehörige Beschreibung verwiesen und letzterer als Ergänzung nur noch beigefügt werden, daß die einzige damals hervorgehobene wesentliche Kreuzung zweier Curven, die der Curven NaJ und KJ bei dem Concentrationsgrade 50

nämlich
Concen
was b
cifische
der C
Brechu
höchst
Anwe
U
des V
früher
sultat
Nenne
wicht.
d. h. c
Gewic
vernög
Brechu
sers (1
100 +
bezoge
den Q
Größte
schiede
die An
auch n
um ein
daß, w
Anzahl
serfreie
die ent
alsdann
verbinc
che di
gekrüm

nämlich, in dem vorliegenden Falle erst bei einem höheren Concentrationsgrade eintreten kann, so dass also dasselbe, was bei der Temperatur 19°,5 C. für die Curven des spezifischen Gewichtes in seiner Allgemeinheit nur innerhalb der Concentrationsgrade 0 und 50 gilt, auf die Curven des Brechungsvermögens noch bei höheren, ja selbst bei den höchsten bisher beobachteten Concentrationsgraden volle Anwendung findet.

Um nun die Curven des Brechungsvermögens mit denen des Volums zu vergleichen, welche letztere auch bereits früher graphisch dargestellt wurden, so sind beide das Resultat zweier ganz genau entsprechender Quotienten. Der Nenner beider Quotienten ist d , d. h. das specifische Gewicht. Der Zähler ist für die Werthe des Volums $100 + \pi$, d. h. das relative, das auf 100 Lösungswasser bezogene Gewicht der Salzlösungen; für die Werthe des Brechungsvermögens ist der Zähler $\frac{n}{n'}$, d. h. der Quotient aus dem Brechungsexponenten der Salzlösung (n) und dem des Wassers (n'), ein Quotient, der auch weiter nichts ist, als $100 + \nu$, d. h. der relative, der auf 100 Lösungswasser bezogene Brechungsexponent der Salzlösungen. In den beiden Quotienten $\frac{100 + \pi}{d}$ und $\frac{100 + \nu}{d}$ ist die Zunahme der Größen π und ν bei zunehmender Concentration sehr verschieden und zwar so, dass, wenn die Concentration, resp. die Anzahl der Salzatome um eine constante Größe wächst, auch π immer um eine constante Größe zunimmt, ν dagegen um eine immer kleiner werdende Größe, mit anderen Worten, dass, wenn in einem rechtwinkligen Coordinatensystem die Anzahl der in 100 Gewichtstheilen Wasser gelösten wasserfreien Salzatome durch Abscissen dargestellt wird und die entsprechenden Größen π und ν durch Ordinaten, dass alsdann die Curve, welche die Endpunkte der Ordinaten π verbindet, eine gerade Linie ist, die Curve dagegen, welche die Endpunkte der Ordinaten ν verbindet, eine stetig gekrümmte Linie, welche ihre concave Seite der Abscissen-

axe zuwendet und zwischen dieser und der Curve π verläuft. Es ist klar, dass, je näher die Curven π und ν bei der Abscissenaxe verlaufen, um so mehr auch die Intensitäten der physikalischen Eigenschaften sich den reciproken Werthen der specifischen Gewichte nähern, und dass ferner, da auch d zerlegt werden kann in $100 + \delta$, es lediglich durch das Verhältnis der Größen π und ν zu δ bestimmt wird, ob die Intensität der physikalischen Eigenschaften bei Wasser am kleinsten ist und mit wachsender Concentration zunimmt, wie die des Volums, oder ob sie bei Wasser am größten ist und mit wachsender Concentration abnimmt, wie die des Brechungsvermögens.

Bevor ich zur Modification der mittleren Eigenschaft übergehe, mögen hier noch die Producte angeführt werden, welche man erhält, wenn die Werthe des relativen Volums mit den entsprechenden des relativen Brechungsvermögens multiplicirt werden. Die Einrichtung der folgenden Tabelle, welche eine Zusammenstellung dieser Werthe für einzelne höhere Concentrationsgrade liefert, ist genau die der drei vorangehenden Tabellen, und ist auch wieder für das reine Wasser als Einheit der Werth 1000 angenommen.

Wasser = 1000.

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
60	1034	973		944	885	933	885	854	895
80	1053			944	878		881	851	904
100	1073			948			883		
Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
60	933	893	831	856	806	778	809	795	
80	927	882	809	838	789		795	787	
100	925	876	794		782		787	788	
Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
60	923	845		839	784	766	813	765	734
80	919			822	758		801	748	
100	918			814			806		

Die vorstehenden Werthe zeigen, wenn man von denen der leichtesten Triade Li, Na, K absieht, genau dieselbe regelmäßige Aufeinanderfolge, wie sie bei denen der vorangehenden Tabelle überhaupt beobachtet wurde. Dass

gerad
wenig
thüml
größse
In
Wert
Zahlen
gens

Atome
20
30,9
41,5
60
80
100

Atome
20
30,9
41,5
60
80
100

Atome
20
30,9
41,5
60
80
100

gerade die leichteste Triade hier eine Ausnahme bildet, wird wenigstens theilweise bedingt durch die dieser Triade eigen-thümliche, auch schon öfter erwähnte (Bd. 105, S. 383) gröfsere Modification der mittleren Eigenschaft.

In den hiernächst folgenden drei Tabellen sind die Werthe, welche sich bei Zugrundlegung der vorstehenden Zahlen für die Modification des mittleren Brechungsvermögens $(\frac{h-m}{h})$ berechnen, zusammengestellt.

I.

	$h = Li \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	$h = Na \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	$h = K \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	
Atome	$m = Li Br$	$m = Na Br$	$m = K Br$	Diff.
20	+ 0,0044	+ 0,0073	+ 0,0062	
30,9	73	84	117	109
41,5	128	90	182	100
60	218	116	282	
80	334			
100	416	82		

	$h = Mg \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	$h = Zn \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	$h = Cd \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	
Atome	$m = Mg Br$	$m = Zn Br$	$m = Cd Br$	Diff.
20	+ 0,0050	+ 0,0063	+ 0,0071	
30,9	87	89	140	165
41,5	139	85	228	137
60	224	99	365	80
80	323		445	
100			490	45

	$h = Ca \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	$h = Sr \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	$h = Ba \left(\frac{Cl+J}{2} \right)$	
Atome	$m = Ca Br$	$m = Sr Br$	$m = Ba Br$	Diff.
20	+ 0,0084	+ 0,0058	+ 0,0006	
30,9	135	106	112	112
41,5	190	103	170	63
60	293	97	233	
80	390			
100	485	95		

II.

	$h = \left(\frac{Li + K}{2} \right) J$	$h = \left(\frac{Li + K}{2} \right) Br$	$h = \left(\frac{Li + K}{2} \right) Cl$	Atome
Atome	$m = \underline{Na} J$	$m = \underline{Na} Br$	$m = \underline{Na} Cl$	Atome
20	+ 0,0093	+ 0,0117	+ 0,0100	20
30,9	131 71	169 95	140 81	30,9
41,5	164 33	212	181	41,5
60	197	-	-	60
80	210 13	-	-	80

	$h = \left(\frac{Mg + Cd}{2} \right) J$	$h = \left(\frac{Mg + Cd}{2} \right) Br$	$h = \left(\frac{Mg + Cd}{2} \right) Cl$	Atome
Atome	$m = \underline{Zn} J$	$m = \underline{Zn} Br$	$m = \underline{Zn} Cl$	Atome
20	+ 0,0030	+ 0,0029	+ 0,0022	20
30,9	39 -23	67 61	17 -28	30,9
41,5	7	90 14	- 6 31	41,5
60	-	104	37 + 5	-
80	-	-	32	-
100	-	-	20 12	-

	$h = \left(\frac{Ca + Ba}{2} \right) J$	$h = \left(\frac{Ca + Ba}{2} \right) Br$	$h = \left(\frac{Ca + Ba}{2} \right) Cl$	Atome
Atome	$m = \underline{Sr} J$	$m = \underline{Sr} Br$	$m = \underline{Sr} Cl$	Atome
20	+ 0,0037	+ 0,0052	+ 0,0044	20
30,9	46 19	75 53	52	30,9
41,5	56 44	105 30	-	41,5
60	100	135	-	60

III.

	$h = \left(\frac{Li + Ca}{2} \right) J$	$h = \left(\frac{Li + Ca}{2} \right) Br$	$h = \left(\frac{Li + Ca}{2} \right) Cl$	Atome
Atome	$m = \underline{Mg} J$	$m = \underline{Mg} Br$	$m = \underline{Mg} Cl$	Atome
20	+ 0,0087	+ 0,0067	+ 0,0073	20
30,9	112 57	93 54	107 64	30,9
41,5	144 61	121 40	137 43	41,5
60	205 29	161 43	180 69	60
80	234	204	249	80
100	279 45	-	303 54	100

$$h = \left(\frac{Na + Sr}{2} \right) J \quad h = \left(\frac{Na + Sr}{2} \right) Br \quad h = \left(\frac{Na + Sr}{2} \right) Cl$$

Atom	$m = \frac{Zn}{J}$	Diff.	$m = \frac{Zn}{Br}$	Diff.	$m = \frac{Zn}{Cl}$	Diff.
20	+ 0,0072		+ 0,0063		+ 0,0060	
30,9	97	17	116	78	84	27
41,5	89	- 22	141	38	87	- 14
60	67		179	5	73	
80	72	+ 5	184			

$$h = \left(\frac{K + Ba}{2} \right) J \quad h = \left(\frac{K + Ba}{2} \right) Br \quad h = \left(\frac{K + Ba}{2} \right) Cl$$

Atom	$m = \frac{Cd}{J}$	Diff.	$m = \frac{Cd}{Br}$	Diff.	$m = \frac{Cd}{Cl}$
20	+ 0,0128		+ 0,0175		+ 0,0150
30,9	185	118	255	133	226
41,5	246		308		

Die Zahlen der vorstehenden drei Tabellen sind in den entsprechenden Fig. 1, 2 und 3 Taf. VII graphisch dargestellt, und damit man mit den Aenderungen, welche bei konstanter Temperatur die Modification des mittleren Brechungsvermögens durch Aenderungen der Concentration erleidet, auch die Aenderungen vergleichen kann, welche unter denselben Verhältnissen die Modification des mittleren Volums erleidet, so sind auch die für diese Modification schon früher (Bd. 104, S. 141) angeführten Werthe in denselben Figuren dargestellt, und zwar so, daß die feingezeichneten Curven den Verlauf der Modification des mittleren Brechungsvermögens, die starkgezogenen Curven dagegen den der Modification des mittleren Volums darstellen. Die Curven sind der Uebersichtlichkeit wegen mitunter über die Beobachtungen hinaus verlängert und sind sie, um dies anzudeuten, alsdann nur punktiert.

Außerhalb den Beobachtungsgränzen sind wesentliche Kreuzungspunkte nur in den Fällen angedeutet, wo sie mit ziemlicher Bestimmtheit aus den Beobachtungen gefolgert werden können, wogegen in allen zweifelhaften Fällen dies vernieden und die beobachtete Aufeinanderfolge beibehal-

ten wurde. Jede Curve ist bloß durch das Mittelglied m der vorstehenden Tabellen bezeichnet, welches erhalten wird, wenn das am Ende einer jeden Curve stehende Atom sich mit dem unterstrichenen, in derselben verticalen Column befindlichen und dieser gemeinschaftlichen Atome verbindet.

Was nun zunächst allen drei Figuren gemeinschaftlich ist und sogleich auffällt, ist wohl das so häufige Auftreten der Inflextionspunkte. Was ferner den beiden Figuren 2 und 3 gemeinsam ist und wodurch sich diese von Figur 1 unterscheiden ist wohl der Umstand, daß in jenen beiden Figuren die Curven der Modification des mittleren Volums ziemlich nahe bei den entsprechenden der Modification des mittleren Brechungsvermögens verlaufen, so daß beide Curvensysteme sich überlagern, wogegen in Fig. 1, Taf. VII beide Curvensysteme schon in geringer Entfernung vom Coordinatenanfangspunkte getrennt nebeneinander verlaufen und gilt daher für den in den beiden Tabellen I durchgeführten Vergleich der Satz, daß die Modification des mittleren Brechungsvermögens größer ist als die entsprechende des mittleren Volums innerhalb der Beobachtungsgränzen ganz allgemein¹⁾), theilweise dagegen nur bei Vergleichen, wie sie in den Tabellen II oder III durchgeführt sind. Die Figuren 2 und 3 nähern sich einander auch dadurch wieder, daß man in jeder derselben drei nebeneinander verlaufende Gruppen unterscheiden kann, von denen die Gruppe der mittleren verticalen Column in beiden Figuren zu unterst verläuft.

Um nun die Einzelheiten einer jeden Figur, soweit dieselben wesentlich sind, hervorzuheben, so vertheilt sich zunächst in Fig. 1, Taf. VII die Modification des mittleren Volums und des mittleren Brechungsvermögens, welche die Bildung des Atoms Br aus den halbirten Atomen Cl und J begleitet, auf drei Massen Ca, Sr und Ba, welche chemisch einander äußerst ähnlich sind, sich aber durch ihre relativen

1) Für Zn nur von dem Concentrationsgrade 20 an.

Gewichte bedeutend unterscheiden. Diesem entsprechend erscheint die Modification beider mittleren Eigenschaften dort am größten, wo die Masse, worauf sie sich vertheilt, am kleinsten ist und nimmt gleichzeitig ab, während jene Massen zunehmen. Hier sind also die Verhältnisse am regelmäfsigsten. Weit weniger einfach werden die Erscheinungen, wenn die Modification sich auf Massen vertheilt, die hinsichtlich ihrer relativen Gewichte sich weniger unterscheiden, übrigens aber chemisch auch wieder äußerst ähnlich sind, wie z. B. die Massen Mg, Zn, Cd oder gar die Massen Li, Na, K. In diesen beiden Fällen erscheint die Modification des mittleren Brechungsvermögens immer noch weit regelmäfsiger als die des mittleren Volums, denn erstlich ist jene Modification auch wieder größer bei Mg als bei Cd, wogegen die des Volums sich gerade umgekehrt verhält und überdiels tritt auch das Mittelglied Zn, wie es wenigstens scheint, bei jener Modification zwischen seine beiden Seitenglieder Mg und Cd schon bei einem Concentrationsgrade von etwas mehr als 100 Atomen, nicht aber bei der Modification des mittleren Volums. Ferner zeigen erst die Curven Li, Na, K der Modification des mittleren Brechungsvermögens eine Aufeinanderfolge, wie sie bei der Modification des mittleren Volums schon für die Curven Mg, Zn, Cd und auch für die Curven Li, Na, K beobachtet wird. Jene Curven liegen indefs schon so nahe beisammen, dass bei etwas bedeutenderer Concentration auch sie wohl die regelmäfsige Aufeinanderfolge zeigen werden. Ueberhaupt scheint es also, dass die Curven der Modification des mittleren Volums erst bei höhern Concentrationsgraden die regelmäfsige Aufeinanderfolge darbieten werden, welche die Curven der Modification des mittleren Brechungsvermögens schon bei niederen Concentrationsgraden darbieten, wie es denn auch ganz den Anschein hat, als ob die ersteren Curven nur die vergrößerten Anfänge der letzteren wären.

Wenn man nun zu den Curven der homologen Glieder übergeht, so wird man auch bei diesen hinsichtlich der Auf-

einanderfolge so ziemlich das so eben für die Curven der Glieder ein und derselben Triade Beobachtete wiederfinden. Die regelmässigste Aufeinanderfolge ist auch hier wieder bei den drei schwersten homologen Gliedern K, Cd, Ba, bei denen die Gewichtsunterschiede am grössten sind und ist sie hier auch wieder so, dass die Grösse der Modification im umgekehrten Verhältnisse steht zu dem Gewichte der drei Atome. Hinsichtlich der Modification des mittleren Brechungsvermögens gilt diese regelmässige Aufeinanderfolge von dem Concentrationsgrade 37 an, wo die Curven K und Cd sich kreuzen, hinsichtlich der Modification des mittleren Volums dagegen erst bei einem höheren, zwar noch nicht bestimmten, aber doch wohl nicht weit über 60 liegenden Concentrationsgrade, dem Früheren also auch wieder entsprechend. Von den homologen Gliedern Na, Zn, Sr zeigen die Seitenglieder Na und Sr noch die regelmässige Aufeinanderfolge bei allen Concentrationsgraden, allein die Mittelglieder Zn treten zwischen ihre Seitenglieder erst bei höheren Concentrationsgraden und wird dies auch wieder, allem Anscheine nach, bei der Modification des mittleren Brechungsvermögens früher stattfinden, als bei der des mittleren Volums. Bei den homologen Gliedern Li, Mg, Ca ist die regelmässige Aufeinanderfolge schon gänzlich wieder verschwunden und zwar, dem Vorangehenden entsprechend, für die Modification des mittleren Volums bei allen bisher bekannten Concentrationsgraden, für die des mittleren Brechungsvermögens dagegen erst bei Concentrationsgraden, welche unter dem Concentrationsgrade 63 liegen. Die frühere Annahme, dass die Curven der Modification des mittleren Brechungsvermögens schon bei niederen, die der Modification des mittleren Volums dagegen erst bei höheren Concentrationsgraden eine ganz gleiche und regelmässige Aufeinanderfolge zeigen werden, wird also auch durch diese zweite Vergleichsweise sehr wahrscheinlich gemacht.

In Fig. 2, Taf. VII ist die Grösse der Modification, welche sich auf die verschiedenen Massen vertheilt, nicht mehr stets ein und dieselbe, wie in der vorangehenden Figur.

Bald
Na au
welch
men M
Sr au
früher
Atom
derun
für d
einem
Wie
gelind
Gleic
verme
so is
fseen,
Weis
Cl,
ein u
zuge
Cl d
ständ
auch
den
ange

I
eine
weld
men
Br,
gleic
Mod
wie
zu
ter

Bald ist es die Modification, welche die Bildung des Atoms Na aus den halbirten Atomen Li + K begleitet, bald die, welche die Bildung des Atoms Zu aus den halbirten Atomen Mg + Cd, bald auch die, welche die Bildung des Atoms Sr aus den halbirten Atomen Ca + Ba begleitet. Es wurde früher (Bd. 101, S. 275) für den Fall, daß die halbirten Atome Li + K sich zu Na vereinigen, eine Volumverminderung von 0,16 des ursprünglichen Volums berechnet und für den Fall, daß die halbirten Atome Mg + Cd sich zu einem Atom Zn vereinigen, eine noch gröfsere, nämlich 0,29. Wie gross dieselbe im dritten Falle ist, mußte wegen mangelnden Materials noch unentschieden bleiben und gilt ein Gleiches auch von der Modification des mittleren Brechungsvermögens. Welche nun auch diese Größen seyn mögen, so ist es jedenfalls merkwürdig, daß eine jede dieser Größen, auf die Massen Cl, Br, J vertheilt, stets in gleicher Weise abnimmt, so daß die Aufeinanderfolge der Curven Cl, Br, J bei nur hinreichender Concentration immer ein und dieselbe ist. Dafs die Curven J immer unter den zugehörigen Curven Cl verlaufen, entspricht, da das Atom Cl das leichtere und das Atom J das schwerere ist, vollständig den weiter oben entwickelten Ansichten, und möchte auch wohl der Umstand, daß die Curven Br immer über den zugehörigen Curven Cl und J verlaufen, in dem Vorangehenden eine genügende Erklärung finden.

Bei der bisher erörterten Vergleichsweise vertheilte sich eine und dieselbe Modification, wie z. B. die Modification, welche die Bildung des Atoms Na aus den halbirten Atomen Li + K begleitet, auf drei verschiedene Massen Cl, Br, J. Bei der hier noch zu behandelnden zweiten Vergleichsweise dagegen vertheilen sich die drei verschiedenen Modificationen Na, Zn, Sr¹⁾ auf ein und dieselbe Masse, wie etwa auf die Masse Cl, oder Br, oder J. Die hierbei zu beobachtenden Erscheinungen sind ganz einfach und unter allen Umständen dieselben; denn nicht blos zeigen die

1) Dieser kürzeren und leichtverständlichen Bezeichnungsweise werde ich mich in Folge noch öfter bedienen, um Wiederholungen zu vermeiden.

ungleich großen Modificationen Na, Zn, Sr, auf die Massen Cl, oder Br, oder J vertheilt, stets ein und dieselbe Aufeinanderfolge, sondern sind auch die Unterschiede überhaupt so bedeutend, dass in gewisser Entfernung von dem Coordinatenanfangspunkte die ganzen Curvensysteme Na, Zn, Sr getrennt neben einander verlaufen. Dass hier das Curvensystem Na über dem Curvensystem Sr verläuft, spricht für eine bei der Vertheilung auf gleiche Massen auch gleichmässige Abnahme der beiden Modificationen Na und Sr, da, wie es schon früher (Bd. 99, S. 436 und Bd. 101, S. 275) hervorgehoben wurde, die Modification Sr, wenn nicht sogar schon negativ¹⁾, so doch wenigstens kleiner seyn wird, als die Modification Na.

In Fig. 3 Taf. VII sind die Massen, auf welche die Modificationen sich vertheilen, dieselben, wie in Fig. 2 Taf. VII; allein die Modificationen selbst sind weit grösser, da hier die sich vereinigenden Atome weit verschiedener sind, als in Fig. 2. Für den Fall z. B., dass die halbirten Atome Li + Ca sich zu einem Atom Mg vereinigen, wurde früher (a. a. O.) aus den vorliegenden Beobachtungen eine Volumverminderung von 0,42 und für den Fall, dass die halbirten Atome Na + Sr sich zu einem Atom Zn vereinigen, sogar eine von 0,77 berechnet. Dass dieselbe für den Fall, dass die halbirten Atome K + Ba sich zu einem Atom Cd vereinigen, noch grösser als 0,77 seyn wird, kann man, auch ohne das relative Volum des Atoms Ba zu kennen, mit Bestimmtheit behaupten, da eine Volumverminderung von 0,77 einem relativen Volum des Atoms Ba von nur 111 entspricht und dieses jedenfalls grösser wird gefunden werden. Es entspricht also auch in Fig. 3 Taf. VII die Aufeinanderfolge der beiden Curvensysteme Mg und Cd der Grösse der Modification, welche die Bildung der Atome Mg und Cd begleitet.

1) Eine negative Modification bezeichnet eine Volumvermehrung.

Dadurch, dass die Aufeinanderfolge dieser beiden Curvensysteme eine andere ist wie die der entsprechenden Curvensysteme Na und Sr in Fig. 2 Taf. VII, unterscheiden sich die Fig. 2 und 3 hauptsächlich, zwei Figuren, die im Uebri- gen einander so ähnlich sind, dass in jedem der drei Curvensysteme der Fig. 3 die Aufeinanderfolge der einzelnen Curven wesentlich dieselbe ist, welche für die entsprechenden drei Curvensysteme der Fig. 2 soeben hervorgehoben wurde. Die beiden Fig. 2 und 3 sind ferner einander äußerst ähnlich, wenn man in jedem der drei Systeme die entsprechenden Curven der beiden hier behandelten Modificationen mit einander vergleicht. In den Systemen der beiden Figuren, wo die gemeinschaftlichen Glieder die relativ leichtesten sind, also in dem System Na der Fig. 2 und in dem System Mg der Fig. 3, verlaufen die Curven der Modification des mittleren Volums über den entspre- chenden der Modification des mittleren Brechungsvermögens; in den Systemen dagegen, wo die gemeinschaftlichen Glieder die relativ schwersten sind, also in dem System Sr der Fig. 2 und dem System Cd der Fig. 3, wird der entgegen- gesetzte Fall beobachtet, und endlich in den beiden Systemen, wo die gemeinschaftlichen Glieder die mittleren sind, also in dem System Zn der Fig. 2 und dem System Zn der Fig. 3, werden die meisten der Uebergangspunkte beobach- tet. Diese beiden letzteren Curvensysteme sind namentlich insofern ganz besonders bemerkenswerth, als sie, im Allge- meinen so ähnlich, doch im Einzelnen die mehr untergeord- neten Verschiedenheiten im Verlaufe der beiden Modifica- tionen so deutlich erkennen lassen, Verschiedenheiten, die nur dadurch bedingt sind, dass ein und dasselbe Atom Zn einmal als aus den halbirten Seitenatomen seiner Triade, das andere Mal als aus den halbirten homologen Atomen der conjugirten Triaden zusammengesetzt betrachtet wird. In einem dieser beiden Curvensysteme, dem System Zn der Fig. 3, kreuzen sich die Curven Cl und J, und zwar, dem

Vorangehenden entsprechend, die der Modification des mittleren Brechungsvermögens schon bei dem Concentrationsgrade 41, die der Modification des mittleren Volums dagegen erst bei dem Concentrationsgrade 60, und scheinen die Curven des Systems Zn der Fig. 2 genau dieselben Erscheinungen bei nur höheren Concentrationsgraden darzubieten. Es schneiden sich weiter von den gleichbenannten Curven der beiden Modificationen in dem System Zn der Fig. 3 die Curven J bei dem Concentrationsgrade 80 und die Curven Br bei dem Concentrationsgrade 44, und zwar in derselben Weise, so dass über jene Concentrationsgrade hinaus die Modification des mittleren Brechungsvermögens gröfser ist, als die des mittleren Volums. Die Curven Cl können diesen Kreuzungspunkt erst bei einem Concentrationsgrade haben, welcher über 100 liegt. In dem System Zn der Fig. 2 dagegen liegen diese Kreuzungspunkte sämmtlich schon bei niedrigeren Concentrationsgraden.

Wenn demnach, wie in Fig. 1, Taf. VII, so auch in den Fig. 2 u. 3 die Curven der Modification des mittleren Volums und die der Modification des mittleren Brechungsvermögens, beide für sich betrachtet, bei verschiedenen Concentrationsgraden, und zwar, wie es bisher ziemlich allgemein beobachtet wurde, jene bei den höheren, diese bei den niederer, ganz ähnliche Erscheinungen darbieten, so beobachtet man also auch ferner wieder dieselbe regelmässige Aufeinanderfolge ganz ähnlicher Erscheinungen bei nur verschiedenen Concentrationsgraden, wenn man beide Modificationen mit einander combiniert und die relative Lage je zweier gleichbenannter Curven beider Modificationen mit einander vergleicht. Es verlaufen in dem System Mg der Fig. 3 die drei Curven der Modification des mittleren Brechungsvermögens noch ganz getrennt unter den entsprechenden der Modification des mittleren Volums; in dem entsprechenden System Na der Fig. 2 haben dieselben Curven sich einander schon so genähert, dass, obwohl die Aufeinanderfolge

noch
fication
Ganz
die C
mögen
Volum
welche
letzter
verlau
Fig. 3
von ei
stem S
wird
durch
Curve
schieb
beding
dafs F
und m
ebensc
hinreic
Fig. 1
mittler
leren

Da
auch g
so der
die so
die M
bei st
kann,
Aussic
hältnis
nirt, k
lassen.
Conce

noch dieselbe geblieben ist, doch die Curven beider Modificationen nicht mehr getrennt unter einander verlaufen. Ganz ebenso verlaufen auch in dem System Zn der Fig. 3 die Curven der Modification des mittleren Brechungsvermögens noch unter denen der Modification des mittleren Volums, oder schneiden sie bei Concentrationsgraden, bei welchen in dem System Zn der Fig. 2 jene Curven die letzteren schon längst gekreuzt haben und über denselben verlaufen; wie denn auch endlich in dem System Cd der Fig. 3 die Curven beider Modificationen noch nicht so weit von einander verlaufen, wie es in dem entsprechenden System Sr der Fig. 2 beobachtet wird. Von den Fig. 2 und 3 wird also die eine aus der anderen erhalten, gleichsam durch eine einfache und gleichmäſige Verschiebung der Curven beider Modificationen gegen einander, eine Verschiebung, welche durch Aenderungen der Concentration bedingt wird. Wenn es hiernach wohl wahrscheinlich ist, dass Fig. 3 bei steigender Concentration der Fig. 2 mehr und mehr ähnlich wird, so ist es andererseits auch wieder ebenso wahrscheinlich, dass beide Fig. 2 und 3 bei nur hinreichend gesteigerter Concentration das Ansehen der Fig. 1 erlangen können, wo allgemein die Modification des mittleren Brechungsvermögens gröſser ist, als die des mittleren Volums.

Das beständige Kreuzen sowohl einzelner Curven als auch ganzer Curvensysteme, wie es in den Fig. 1, 2 und 3 so deutlich ausgesprochen ist, veranschaulicht ebensowohl die so groſse Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche die Modification der mittleren physikalischen Eigenschaft bei stets gleichbleibenden äufseren Verhältnissen darbieten kann, als es andererseits auch wieder die Möglichkeit in Aussicht stellt, für die einzelnen Atome die äufseren Verhältnisse aufzufinden, unter denen sie, mit einander combiniert, keine Modification der mittleren Eigenschaft auffinden lassen. Unter diesen äufseren Verhältnissen ist neben der Concentration namentlich die Temperatur hervorzuheben,

welche letztere, die durch erstere bedingten Erscheinungen bald steigernd, bald compensirend, hier insofern ganz besonders zu beachten ist, als beide, Concentration und Temperatur mit einander combinirt, den Verlauf und die relative Lage der Curven des arithmetischen Mittels, wie sie schon früher (Bd. 105, S. 395) bezeichnet wurden, auffinden lassen.

III. Ueber das elektrische Spectrum; von V. S. M. van der Willigen.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den *Verslagen en Mededeelingen d. Akad. van Wetenschpp. VII. Deel. 1858*).

I. Das elektrische Spectrum in verschiedenen Gasarten und unter verschiedenem Druck.

Die holländische Gesellschaft der Wissenschaften hat in den letzten Jahren zwei Preisfragen ausgeschrieben, die zusammen ein Ganzes bilden, und eine vollständige Kenntniß über das eigentliche Wesen des durch Elektricität hervorgebrachten Lichtes verlangen. Die erste Frage über den eigentlichen Funken wurde beantwortet durch Masson, der sich schon geraume Zeit mit der Untersuchung des Spectrums und der Licht-Intensität dieser Funken beschäftigt und die Untersuchungen von Fraunhofer und Wheatstone fortgesetzt hatte. Die zweite Frage verlangte eine Untersuchung des Wesens der dunklen Schichten, die in dem bekannten Büschellicht, welches im luftverdünnten Raum hervorgebracht werden kann, unter bestimmten Umständen auftreten. Diese Frage wartet, so viel mir bekannt, noch auf eine Antwort. Meiner Auffassung zufolge soll jedoch der Beantwortung dieser Frage eine vollständige

Ausei
Büschi
In
S. 28
gesche
rifs d
schäft
dieser
stellen
gung
endlic
Zeit
elekt
Raum
chung
wenn
Fortp
Gasar
die St
der ve

2.
zeigt,
die ve
den M
befind
hat di
tersuch
maxim
men;
dest h
stens a
oder g

1) Au
2) An
van
sur
3) Po

Auseinandersetzung und Betrachtung des Spectrums vom Büschellicht und vom negativen Licht vorangehen.

In den *Verslagen en Mededeelingen* der Akademie, Thl. IV, S. 280 findet sich ein kleiner Aufsatz von mir: *Ueber das geschichtete Licht im elektrischen Ei*¹⁾. Dies war ein Abriss der Untersuchung, mit welcher ich mich damals beschäftigte, hoffend, dadurch zu einer näheren Kenntniß dieser Schichten zu gelangen. Er enthält den experimentellen Beweis, daß die Schichtenbildung als erste Bedingung eine Verzögerung in der Entladungszeit, also eine endliche Dauer dieser Entladung voraussetzt. Seit jener Zeit habe ich mich fort dauernd mit der Untersuchung des elektrischen Büschels und des Lichts im luftverdünnten Raume beschäftigt, überzeugt, daß eine nähere Untersuchung hierüber uns einen Schritt weiter bringen werde, wenn auch nicht zum Wesen der Elektricität, doch zu der Fortpflanzungsweise und dem Durchgang derselben durch Gasarten und durch Stoffe überhaupt, zu der Rolle, welche die Stoffe hiebei spielen, und zu der inneren Constitution der verschiedenen Stoffe.

2. Masson hat durch seine Versuche genügend gezeigt, daß im elektrischen Funken Streifen vorkommen, die verschieden sind nach der Natur der als Pole dienenden Metalle, und zugleich, daß sich darin andere Streifen befinden, die für alle Metalle constant sind²⁾). Ångström hat dies, was den zweiten Punkt betrifft, ausführlich untersucht und gezeigt³⁾), daß es z. B. im Wasserstoff Lichtmaxima giebt, die in atmosphärischer Luft nicht vorkommen; daß ferner Kohlensäure und Sauerstoff in dem mindest brechbaren Theile des Spectrums keine oder wenigstens sehr schwache Streifen geben (was von der größeren oder geringeren Reinheit abhängen mag); während in dem

1) Auch in diesen Ann. Bd. 98, S. 494.

2) *Ann. de chim., Ser. III, T. XXXI*, p. 295 und *Verhandelingen van de Hollandsche Maatschappij van Wetenschappen: Mémoire sur l'étincelle électrique*, Vol. XI, Stück 1, 1854.

3) *Pogg. Ann.* 1855, Bd. XCIV, S. 141. Optische Untersuchungen.

brechbaren blauen und violetten Ende noch stets Streifen vorkommen, weshalb es mir noch nicht gewiss scheint, daß sie dieselben seyen als die Luftstreifen, als vielmehr andere neu hinzugekommene. Endlich geht aus der Untersuchung von Ångström hervor, daß Stickstoffoxyd und Stickstoff dieselben Streifen geben wie atmosphärische Luft, ausgenommen vielleicht den einen oder anderen blauen, der hinzugekommen oder verschwunden seyn mag, woraus man aber, bei dem gänzlichen Mangel an Schärfe, wieder nicht schließen darf, daß ihm die meisten Streifen im blauen oder violetten Theil des Spectrums eigen sind.

Masson hat seine Versuche mit Reibungs-Elektricität und mit dem Funken des Ruhmkorff'schen Apparats angestellt; sein Prisma war von stark brechendem Flintglase und die Ablenkung wurde durch ein gewöhnliches Babine'sches Goniometer gemessen. Ångström scheint allein Reibungs Elektricität angewandt zu haben; sein Prisma war ein Flintglasprisma von Merz mit einem brechenden Winkel von $46^{\circ} 34' 47''$ und die Winkel wurden gemessen mit einem Theodoliten, der, wie es scheint, eine Ableitung bis auf Sekunden zuließ.

3. Nachdem meine Beobachtungen auf diesem Gebiete einen beträchtlichen Umfang erlangt hatten, beschloß ich einen ersten Theil davon zu veröffentlichen und die anderen von Zeit zu Zeit nachfolgen zu lassen. Aufser der Analyse des Spectrums der Funken in atmosphärischer Luft, enthält er das Spectrum der Funken in einem Gase, das Streifen giebt, die von denen in atmosphärischer Luft bedeutend abweichen, und überdies das Spectrum des positiven Büschels und des negativen Lichts im luftverdünnten Raum. Das Spectrum der Funken in gewöhnlicher Luft stimmt beinahe vollkommen überein mit dem von Ångström und ist in sofern nur eine Wiederholung desselben, die jedoch für eine nützliche Bestätigung gelten kann. Was die anderen genannten Spectra betrifft, so glaube ich, daß sie noch nicht beschrieben worden sind. Als Elektricitätsquelle habe ich beständig einen großen Ruhmkorff'schen

Inductions-Apparat mit Condensator angewandt und denselben durch sechs Grove'sche Elemente von gewöhnlicher Grösse in Wirkung gesetzt, dabei auch den inducirten Strom nach Grove's Methode durch eine Leydner Flasche von 15 Quadrat-Decimeter äusserer Belegung condensirt. Die Ablenkung der verschiedenen Streifen wurden gemessen durch ein Cabinet'sches Goniometer, welches Minuten angab, und auf welches ein gleichseitiges Flintglasprisma von Merz gestellt war, das ich im vorigen Jahre in dessen Fabrik bestellt hatte und aus dem brechbarsten Flintglase besteht, welches man mir liefern konnte. Die Höhe dieses Prismas beträgt ungefähr 3,3 Centim. und jede Seite seines Querschnitts etwa 2 Centim. Der Brechungscoëfficient beträgt, zufolge der beigefügten Angabe von Merz, 1,643226 und das Zerstreuungsvermögen 0,0687787. Mit genanntem Goniometer, welches jedoch an Genauigkeit nicht der Vortrefflichkeit des Prismas gleichkommt, fand ich bei Sonnenlicht folgende Ablenkungen für die Fraunhofer'schen Streifen:

Streifen	Ablenkung	Brechungscoëff.	Logarithm.
B	49° 21',88	1,63190	0,2126949
C	34,20	1,63398	0,2132473
D	50 5,7	1,63925	0,2146449
E	48,47	1,64633	0,2165163
F	51 27,10	1,65269	0,2181909
G	52 43,6	1,66514	0,2214520

Die Zehntel der Minuten sind hier dadurch entstanden, dass die Resultate Mittel aus drei Messungen sind. Die Ablenkungen wurden rechts und links vom Nullpunkt bestimmt, um so unabhängig von dessen Lage zu seyn. Bei allen Streifen wurde das Minimum der Ablenkung genommen.

Die Reinheit des Glases ließ nichts zu wünschen übrig, so dass in dem Folgenden die hauptsächlichste Ungenauigkeit allein dem Goniometer zugeschrieben werden kann.

4. Als Pole gebrauchte ich vorzüglich Metalldrähte von ungefähr 1 Millimeter Dicke, und befestigte sie an einem

Funkennikrometer, wodurch ihr Abstand jedesmal geregelt werden konnte. Ich wandte an: Kupfer, Zink, Eisen, Blei, Zinn, Silber, Gold (Ducatengold), Platin und Cadmium, ferner Antimon, Wismuth, Nickel und Aluminium, welches letztere in Form von Stückchen mittelst kupferner Hülsen am Funkennikrometer befestigt wurde; endlich gebrauchte ich auch Gaskohle (aus Gasretorten) und gut ausgetrocknete Holzkohle.

Um Versuche mit verschiedenen Gasen im luftleeren Raume anstellen zu können, habe ich mir von Hrn. Buddingh zu Arnheim einen Glascylinder von ± 6 Centimet. Mittellinie mit Lederbüchse verfertigen lassen, versehen mit den nöthigen Hähnen, um ihn erst luftleer machen, und dann, nach Verschließung, mit einem anderen Gase füllen zu können. Ueberdiefs ist dieser Cylinder an zwei gegenüberstehenden Seiten durchbohrt und mit Parallelgläsern verschlossen, um eine Untersuchung des Lichts auf Polarisation und dergleichen zuzulassen.

Bei den weiter unten angeführten Versuchen mit Chlor habe ich mich jedoch eines gewöhnlichen Kolbens oder Bierglases bedienen müssen, worin die Poldrähte isolirt durch die Mündung eingebracht und dann luftdicht abgeschlossen wurden, weil sonst die kupfernen Deckstücke und Stangen meines Cylinders zu sehr gelitten hätten. Für diese Versuche war auch eine Verminderung falscher Refraction und folglich die Anbringung eines Parallelglases ganz unnöthig, da eine unregelmäßige Brechung des Lichtes, bevor es auf den Schlitz des Goniometers fällt, nichts schadet.

Die gebrauchte Luftpumpe ist eine Hahnspumpe von Becker nach neuestem Muster. Ob sie ein vollkommneres Vacuum als höchstens von 2 Millimet. geben könne, muß ich bezweifeln. Gewöhnlich konnte ich die Luft bis 3 oder 4 Millimet. fortnehmen.

5. Brachte ich nun zwei Metalldrähte von der genannten Dicke an den Funkenmikrometer, so hatte ich es binnen gewissen Gränzen in meiner Macht, entweder die charakteristischen Metallstreifen oder diese Streifen gemengt mit den

Luftstreifen zu sehen. Bei grosser gegenseitiger Näherung der Drähte nämlich verschwinden die Luftstreifen beinahe vollkommen und es bleiben allein die Metallstreifen übrig. Bei einem ziemlichen Abstand der Drähte werden beide Arten von Streifen geschen, und bei einem noch gröfseren Abstand nehmen vor Allem die Luftstreifen an Intensität zu und einige der Metallstreifen verschwinden, oder die letzten werden, wie schon Ängström bemerkte, allein noch in der Nähe der Pole gefunden. Platin giebt in gewöhnlicher Luft höchstens ein Paar charakteristische Streifen, die dabei noch mühsam wahrzunehmen sind; darum ist, besonders bei gröfseren Abständen, das Spectrum des Platins beinahe das reine Luftspectrum. Eisen giebt in Luft wenige sehr schwach charakteristische Streifen; darum ist auch das Spectrum zwischen Eisen, bei gröfseren Abständen, beinahe das reine Luftspectrum. Coaks geben auf gröfseren Abständen nur zwei oder drei charakteristische Streifen, von denen zwei sehr glänzend sind und oft verschwinden, daher wohl wahrscheinlich aus fremden Beimengungen entstehen; auch das Spectrum von Coaks ist beinahe ein reines Luftspectrum. Wird die Grove'sche Condensation des inducirten Stromes aufgehoben, so verlieren alle Streifen ihre Schärfe und überdies bleiben nur die hellsten übrig.

6. Wenn die Drähte zu dünn genommen werden, so wird, selbst bei gewöhnlichem Luftdruck, der negative Draht bald zu warm, was bei Luftverdünnung wohl noch eher stattfindet. Der Uebergang der Funken in der durch Berührung mit diesem erhitzen Draht erwärmtten Luft wird dann viel leichter; bald geht dann die Elektricität nicht mehr als Funken, sondern als Büschel über, und zuweilen springt in einem einzigen Augenblick die Uebergangsweise aus der ersten Form in die zweite; die Temperatur des negativen Drahts steigt dann weiter und bald glüht derselbe und schmilzt ab, sobald das Metall dazu geeignet ist, z. B. Eisen. Das Spectrum ist dann natürlich auch in eine ganz andere Form übergegangen; man gewahrt dann die Streifen, die in dem Licht in einem luftverdünnten Raum gesehen

werden, gemengt mit noch einigen einzelnen Metallstreifen; hiezu ist besonders Platin- und Eisendraht geschickt, und die Erscheinung glückt besonders bei einem kleinen Abstand der Poldrähte. Mit einem Coaksstückchen kommt, bei sehr großer Annäherung, theilweise das elektrische Licht des luftverdünnten Raums zum Vorschein; aber es ist andererseits gemengt mit den bekannten Streifen oder Intensitätsmaximas, die in allen Kohlenwasserstoff-Flammen vorkommen und für die Kohle so bezeichnend sind; dieselben können hier bequemer wahrgenommen und studirt werden als in der hellsten Flamme. Ich werde hierauf in einem anderen Aufsatze zurückkommen.

7. Wenn die Drähte mit Wasser befeuchtet werden, so überzieht sich das ganze Spectrum mit einem dünnen Flor, sicher wohl in Folge des Wasserdampfs, der das Licht einigermaßen zerstreut und dämpft: dagegen aber kommen dann in dem Spectrum die beiden ersten Streifen vor, die in einer der folgenden Tafel als charakteristisch für Wasserstoff angegeben sind. Darum halte ich auch den ersten dieser Streifen, sofern er immer mit mehr oder weniger Intensität im Spectrum aller Metalle wahrgenommen wird (den Streifen 2 der Tafel für atmosphärische Luft) einfach für ein Resultat und somit für einen Beweis der Anwesenheit von Wasserdampf. Die Metallstreifen werden hiebei jedoch, was ihre Intensität betrifft, nicht im Mindesten verändert, ja noch scheinbar verstärkt, weil die zusammenhängenden Farben (die sogenannten *teintes plates* von Masson) des Spectrums besonders durch die Feuchtigkeit geschwächt werden. Sobald das Wasser von den Poldrähten verdampft ist, kommt der Natrium- oder Kerzenstreif auf einige Augenblicke viel stärker zum Vorschein, sicher weil durch das Wasser die Spur von Kochsalz, welche auf dem Draht anwesend war, aufgelöst und nach dem Ende des Drahts geführt wird, oder vielmehr weil das Wasser selbst vielleicht eine Spur von Kochsalz enthält. Dass der Natriumstreif fast auf allen Metallen wahrgenommen wird, kann uns nicht verwundern, seit die Entdeckung von Svan gezeigt hat¹⁾), welch äußerst

1) Pogg. Ann. 1857, Bd. 100, S. 306.

kleine Mengen Kochsalz hinreichend sind, um in einigen Flammen diesen Streif hervorzubringen, und wenn man dabei bedenkt, wie oft die als Pole gebrauchten Metallstücke durch die Hand gehen und wie allgemein verbreitet das Chlor-natrium in der Natur ist. Wenn man die Dräthe mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet, werden die Metallstreifen auf Kosten der *teintes plates* auch sehr lebhaft. Salpetersäure und Schwefelsäure verstärken auch den rothen Wasserstoffstreif und geben überdies denselben Effect wie Wasser.

Uebereinstimmend mit der hier durch Salzsäure ausgeübten Wirkung fand ich bei meinen späteren Versuchen, dass, sobald die Metalle in Chlorgas zu verbrennen anfangen (was z. B. beim Kupfer und Eisen erfolgt, so wie man den Inductionsapparat ununterbrochen zu lange fortwirken lässt, wodurch der eine Poldraht rasch die nötige höhere Temperatur erreicht) alle charakteristischen Streifen des Metalls zugleich mit großer Intensität im Spectrum auftreten, selbst solche, welche in atmosphärischer Luft sehr schwach gesehen und höchstens eben zu erkennen waren. Bei der Verbrennung wird durch das Metall eine Chlorverbindung gebildet, die flüchtig ist und die Metalltheilchen in den Zustand äußerster Vertheilung versetzt, wodurch sie gerade besonders geschickt erscheinen, die charakteristischen Streifen hervorzubringen. Eine nähere Erwägung des hieraus Abzuleitenden, würde mich jedoch jetzt zu weit führen und behalte ich einer späteren Betrachtung vor.

8. Die Anbringung von Salzsäure auf die Poldrähte brachte mich jedoch auf eine andere Weise, die charakteristischen Streifen aufzuspüren, die ich hier noch im Vorbeigehen anführen will. Sobald man z. B. Chlorcalcium auf die Poldrähte bringt, treten neue Metallstreifen im Spectrum auf, die ohne Zweifel dem Kalk angehören. Ich habe daher auf ein Paar Poldrähten von einem Metall, das keine merkbare eigene Streifen besaß, und zwar auf Platin, nach einander kleine Mengen schwacher Auflösungen von Chlorcalcium, Chlorbarium, Chlorstrontium, salpetersaurem Kalk u. s. w. gebracht und jedesmal andere Metallstreifen bekommen, die unzweifelhaft charakteristisch für das Metall dieser

Verbindungen sind. Die Chloride scheinen hiezu fast ausschliesslich geschickt; mit schwefelsauren Salzen gelingen die Versuche, so viel ich weifs, gar nicht; salpetersaurer Kalk jedoch war brauchbar, wobei ich bemerken muß, daß derselbe von jeder Spur von Chlorid gänzlich frei war.

Hierdurch wurde für meine Untersuchung ein ganz neues Feld geöffnet, wodurch ich alle Metalle ohne Unterschied in das Spectrum bringen konnte; aber meine Untersuchungen sind, was diesen Theil betrifft, noch nicht geschlossen.

9. Als Resultat von mehr als 20 Beobachtungen, bei den verschiedensten Metallen angestellt, gebe ich hier in Tafel A eine Uebersicht der Streifen, die allen Metallen in atmosphärischer Luft gemein sind, und die somit der Einwirkung der Elektricität auf die Luft zugeschrieben werden müssen, besonders der Streif 2, der wahrscheinlich aus der Anwesenheit von Feuchtigkeit entsteht, und der Natriumstreif bei $50^{\circ} 5'$, den ich allein als Vergleichungspunkt in der Tafel aufführe. Alle Beobachtungen geschahen bei demjenigem Stand des Prismas, bei dem dieser Natriumstreif das Minimum seiner Ablenkung erlitt. Will man die Tafel so einrichten, daß der Natriumstreif dieselbe Ablenkung wie der Streif D des Sonnenspectrums hat, so muß man einfach alle Ablenkungen um $0',7$ erhöhen. Die erste Columne giebt die Nummer des Streifen; die zweite seine Ablenkung; die dritte, bezeichnet mit I, seine relative Helligkeit nach Schätzung, wobei 1 das geringste Maas von noch merkbarer Intensität angibt; die vierte endlich, bezeichnet mit II, seine Breite, wobei die mit a, b, c und d bezeichneten Streifen stets an Breite zunehmen, während die, hinter welche ein e gestellt ist, ein schon mehr und mehr mattes Vorkommen besitzen und sanft in ihre Umgebung verlaufen. Diese letzteren müssen mehr als Lichtmaxima, denn als scharf begrenzte Streifen betrachtet werden. Eben vor dem Streifen 12, — $50^{\circ} 43'5$ — steht vielleicht noch ein System von zwei bis drei feinen, aber schwachen Streifen, wie bei denen von 9 — 11; allein ich kann noch nicht sicher behaupten, daß es bei allen Metallen vorkommt; das muß noch näher bestimmt werden.

Man muß diese Tafel als eine Zusammenfassung aller allen Metallen gemeinsamen Streifen betrachten, ohne diese darum bei allen von gleicher Helligkeit vorauszusetzen; denn der Streif 13 z. B., der bei einigen Metallen für sich hell ist, fällt beim Kupfer gerade zwischen zwei sehr helle Metallstreifen, wodurch er zuweilen kaum gesehen werden kann. Allein man darf nicht schließen, daß dies bloß eine Folge sey des stärkeren Eindrucks, der durch die helleren umgebenden Streifen auf das Auge hervorgebracht wird, als vielmehr eine Dämpfung des Leuchtvermögens der Luft, eine wirkliche Auslöschung der Vibrationen der Aethertheilchen der Luft.

Vom Streifen 1 bis einschließlich 15 liegen alle auf einem regelmäſig zusammenhangenden Spectrum, worin alle Farben sehr gut vorkommen; allein von ungefähr dem Streifen 15 ab verliert das Spectrum langsam seinen Zusammenhang und die Streifen sind ferner nichts als ebensoviele mehr oder weniger hervortretende Lichtmaxima, die auf dunklem Grunde zum Vorschein kommen.

A.

Streifen in atmosphärischer Luft.

		Ablenkung	I	II
1	Roth	49° 30'	1	b
2		33	3	c
3		37	2	b
4		51	2	c
5*	Orange	50 1,5	4	e
		Natr. 5,0		a
6		16	3	a
7*		18,5	5	c
8		28,4	2	c
9		30	1	b
10	Grün	31,5	1	b
11		33,5	1	b
12		43,5	2	c
13		56	3	c
14		51 6,5	3	a
15		11	5	c

) Die Streifen 5 und 7* sah ich doppelt, während Ångström 7 und 15 als doppelt angiebt.

	Ablenkung	I	II
16	51° 17'	1	e
17	26,5	1	e
18	32	2	b
19	33	2	b
20	35	2	b
21	44	2	e
22	48	1	f
23	52	3	b
24	53	3	b
25	55	3	b
26	58	2	f
27	52	1	f
28	7,5	1	f
29	10,5	1	f
30	22	2	d
31	25	1	e
32	28	2	d
33	33	1	f
34	37	2	d
35	41,5	1	e
36	54	1	d
37	57,5	2	f
38	9	1	f
39	26	1	d
40	32	1	d
41	40	1	d
	51	1	d

10. Die Tafel B enthält das von mir über das Spectrum in Kohlensäure Gesagte. Der Streif 13 der Luft ist hier ersetzt durch einen anderen, der mehr in die Umgebung verfliesst und eine wenig grössere Ablenkung besitzt. Die Zusammenstellung ist aus sich selbst klar. Die erste Column giebt die Ablenkung, die Column I die relative Helligkeit, die Column II die Breite der Streifen, und die Column III die Luftstreifen, mit denen sie übereinkommen. Die Abweichungen dieses Spectrums von dem in der Luft sind übrigens gering; denn allein in dem Blauen und Violett scheint ferner noch einige Verschiedenheit zu bestehen, wie bei Ångström, ohne dass man annehmen darf, dieser Unterschied bestehe wirklich, da eine solche Modifici-

rung des Spectrums sich immer aus einem mühsameren Uebergang der Funken erklären lässt, wodurch es sich, in Folge der gröfseren Dichtigkeit der Kohlensäure, nicht so vollständig entwickeln kann. Dass die vornehmsten Streifen in Luft, die im Grün und Orange vorkommen, hier sehr schwach sind, stellt die Beobachtung außer allen Zweifel, da sie bei zunehmender Reinheit des Kohlensäuregases immer mehr und mehr abnehmen; deshalb habe ich sie auch nur als Vergleichungspunkte in die Tafel aufgenommen und keine Messung ihrer relativen Helligkeit hinzugefügt, weil diese in vollkommen reinem Kohlensäuregase = 0 seyn muss. Es sey hier bloß noch bemerkt, dass die beträchtliche Lichtverstärkung $50^{\circ} 57',5$ an der Stelle liegt, wo man im Spectrum der Kohlenwasserstoff-Flammen und im elektrischen Spectrum von Coakspolen, wenn diese einen kleinen Abstand von einander haben, das grösste Lichtmaximum wahrnimmt.

B.

Streifen in fast reiner Kohlensäure.

Ablenkung	I	II	III	Ablenkung	I	II	III
49° 33'	2	c	2	51° 19',2	2	e	
51,5		c	4	23	1	f	
50	1,5		c	43,5	3	d	
	5			54,5	4	h	
	18,5		7	59,5	2	g	
	57,5	4	f	52	26	3	d
51	11		15		36,5	4	f
					52	2	h

Ein einziges Mal wurde bei $51^{\circ} 0',5$, also vor $51^{\circ} 11'$, noch ein schwacher Streif gesehen.

11. Tafel C bezieht sich auf den Sauerstoff; die Maxima $51^{\circ} 20'$ und $51^{\circ} 26',5$ erscheinen hier, gegen die in atmosphärischer Luft, verstärkt und verschoben. Uebrigens gelten hier, was das Verschwinden der Streifen im Orange und Grün, und das Auftreten einiger verschobener Maxima

im Blau und Violett betrifft, dieselben Bemerkungen wie bei der Kohlensäure.

C.

Streifen in fast reinem Sauerstoff.

Ablenkung	I	II	III	Ablenkung	I	II	III
49° 32,5	3	c	2	51° 26',5	2	f	
51	4	c	4		46,5	1	h
50	1,5	c	5		55,5	2	h
	18,5	c	7		58,5	2	
51	11,5	c	15	52° 27,5	2	d	
	20	2	d		41,5	2	h

12. Tafel D enthält meine Beobachtungen im Wasserstoff und stimmt ganz mit dem Resultat von Ångström überein. Das erste Maximum ist ein heller scharf begrenzter Streif; das zweite Maximum verläuft sich rechts und links und hat im Felde des Fernrohrs eine Breite von $\pm 6'$, das dritte ist viel lichtschwächer, verläuft sich langsam rechts und links und hat wohl die doppelte Breite des vorhergehenden Maximums. Bei einiger Unreinheit des Wasserstoffs kommen die Luftstreifen schwach zum Vorschein.

D.

Streifen in fast reinem Wasserstoff.

Ablenkung	I	II	III
49° 33',5	5	c	2
50 1,5	1	c	5
51 27	4	f	
52 30,5	2	k	

Auch im Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul habe ich Beobachtungen gemacht; das Resultat unterscheidet sich jedoch nicht merklich von dem in gewöhnlicher Luft, weshalb ich es hier außer Acht lasse. Nur schien in Stickstoffoxyd das Maximum bei etwa 51° 17' und im Stickstoffoxydul das bei etwa 51° 26',5, stärker als in Luft zu seyn.

Mit Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff habe ich

Versuche gemacht, bei denen das Gas durch eine mit Chlor-calcium gefüllte Büchse und somit getrocknet in den Cylinder strömte; aber bald sah ich, dass dadurch kein merkbarer Einfluss auf das Resultat ausgeübt wurde; auch halte ich das Trocknen hier für so gut als unerreichbar, da doch immer Feuchtigkeit an der Innenwand des Cylinders haften bleiben kann. Da nun die Beobachtungen hiedurch nicht abgeändert werden, so habe ich auch diese Gasarten und die vorigen einfach aus einer Blase mit Hahn in den Cylinder einströmen lassen und sie schnell nach der Bereitung gebraucht, um mich gegen die Folgen der Diffusion durch die Wand der Blase zu sichern. Allein das verstärkte Maximum $51^{\circ} 17'$ und $51^{\circ} 26',5$ im Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd kann der Feuchtigkeit zugeschrieben werden, da beim Wasser das zweite Maximum diesen Punkten sehr naheliegt.

13. Tafel E enthält meine Beobachtungen in Chlorgas, auf die ich ein besonderes Gewicht lege, weil darin fürs Erste neue deutliche und sehr helle scharfe Streifen in dem grünen Theil des Spectrums vorkommen, die nicht in dem Luftspectrum angetroffen werden. Chlor giebt, was diese Streifen betrifft, ein Spectrum, das sicher, wo nicht besser, doch bestimmt eben so gut charakteristisch ist als das der Luft. Als Pole habe ich gebraucht: Platin, Gold, Silber, Kupfer, Coaks und Zink; aber einige dieser Metalle, besonders Zink, dann Kupfer und Gold, bilden bald Verbindungen mit dem Chlor, die sehr hygroskopisch sind. Die Drähte werden dann naß und alle ferneren Beobachtungen höchst mühsam, da das Spectrum in Folge dieser Feuchtigkeit bald wie mit einem Flor überzogen erscheint, und die Streifen ein mattes Ansehen bekommen; dies gilt jedoch nicht vom Silber und Platin und noch viel weniger von Coaks. Der einzige Streif, hinsichtlich dessen hier noch einiger Zweifel obwalten könnte, ob er wohl genau seinen Platz einnehme, ist der sehr helle $50^{\circ} 52',5$, der sehr nahe zusammenfällt mit dem, welchen Gold, Silber und auch Platin, nach Masson, gemein haben; jedoch ist er auch auf Coaks besonders

gut sichtbar und sauber bestimmt worden. Den blauen und violetten Theil des Spectrums habe ich beim Chlor wegen seiner geringen Lichtstärke außer Acht gelassen, wodurch hier dieselbe Bemerkung gilt wie bei der Kohlensäure, da ich nicht genau ausmachen konnte, ob das einzige Maximum, welches ich wahrnahm, dem Chlor zukam oder der Luft, mit der es immer mehr oder weniger gemengt bleibt.

E.

Streifen in fast reinem Chlorgase.

	Ablenkung	I	II	III
Anfang d. Roth	49° 23'			
	33	3	c	2
	51,5	2	c	4
Orange Roth	50 1,5		c	5
	5		a	Natrium
	18,5		c	7
	31,5	4	a	
	33	4	a	
	35	5	a	
	37	4	b	
Grün	52,25	5	b	
	56		c	13
	51° 1,25	3	b	
	4	3	b	
	11		c	15
Grünblau	19,5	3	c	
	22	4	d	
	30,75	4	a	
	32,25	4	a	
	34,75	5	a	

Der Streif 50° 52',25, der besonders in Helligkeit hervorsteht, fällt also, wie schon bemerkt, mit dem Streifen zusammen, den Gold, Silber und Platin gemein haben; er liegt sehr nahe bei einem hellen Kupferstreif.

14. Wenn ich nun meine Resultate vergleiche mit denen von Ångström, so glaube ich, dass, was zunächst das Luftspectrum betrifft, vollkommne Uebereinstimmung zwischen uns besteht; indem mein Spectrum, was Vollkommenheit

betrifft, dem des schwedischen Naturforschers sicher nicht nachsteht, abgesehen jedoch von der Genauigkeit in der Bestimmung des richtigen Ortes der Streifen, da Ångström mit einem vollkommneren Theodolith beobachtete. Anscheinend besteht auch bei den übrigen Gasarten, worin Ångström beobachtet hat, eine vollkommne Uebereinstimmung zwischen uns. Allein in dem Chlor hat Ångström nicht beobachtet, und darin glaube ich zuerst ein Spectrum nachgewiesen zu haben, dass, nach dem des Wasserstoffs, als ganz verschieden von dem der atmosphärischen Luft angesehen werden kann. In Betreff des Wasserstoff-Spectrums sey hier noch bemerkt, dass es nach den vielerlei Beobachtungen mit einfach befeuchteten Drähten, wobei ich die beiden ersten Maxima deutlich wahrnahm, unentschieden bleibt, ob die wahrgenommenen Maxima dem Wasserstoff oder dem Wasserdampf zukommen; da der Wasserstoff wohl immer etwas feucht, oder durch die Anwesenheit des Sauerstoffs (und den elektrischen Funken) Wasser gebildet seyn kann, und da unsere Beobachtungen mit Chloriden gelehrt haben, welch kleine Spuren eines Körpers hinreichend sind, charakteristische Streifen hervorzurufen.

15. Endlich lege ich ein besonderes Gewicht auf den Umstand, dass in verschiedenen Gasarten bei geringer Verunreinigung mit atmosphärischer Luft die charakteristischen Streifen dieser letzteren mit zum Vorschein kommen; indem daraus hervorgeht, dass die bestimmte Stelle von Streifen für den Uebergang der Elektricität als Funken unter einem bestimmten Druck in das umgebende Gas gilt, übrigens jedoch unabhängig ist von der grösseren oder geringeren Verdünnung des Gases d. h. von dem grösseren oder geringeren Abstand seiner Theilchen; auch erhellt daraus, dass die Intensität der besagten Streifen abhängt von der grösseren oder kleineren Zahl von Lufttheilchen, die gleichzeitig der Wirkung der Funken unterworfen werden.

Besonders wollte ich diese Bemerkung voranschicken, weil aus dem Folgenden hervorgehen wird, dass die Zusammensetzung des Spectrums und die Lage seiner Maxima

ganz anders werden, sobald die Elektricität unter der Form von Büschellicht im luftverdünnten Raume übergeht. In diesem Raume ist doch dieselbe atmosphärische Luft anwesend, aber stark verdünnt, vielleicht eben so verdünnt wie bei der Vertheilung in Kohlensäure. Allein der Druck, unter welchem diese verdünnte Luft steht, ist nun viel geringer und die Uebergangsweise der Elektricität ist verändert, und unter dem Einfluß dieser Veränderungen oder einer von ihnen ist das Spectrum ganz und gar in seiner Natur verändert und in ein anderes übergeführt.

16. Tafel F enthält meine Beobachtungen über das Licht, welches um den negativen Draht glimmt, und über den positiven Büschel oder vielmehr über den leuchtenden Funken, der sich auf der äußersten Spitze des positiven Drahtes zeigt. Wie schon aus der unter die Tafel gestellten Anmerkung hervorgeht, sind die Streifen, besonders die im positiven Licht, nach beiden Seiten hin langsam verfließend und ohne scharfe Gränzen. Hier besteht also eine Reihe heller Streifen mit dunklen Zwischenräumen, die langsam in einander übergehen, und wobei der Abstand zwischen den Maximis fast überall gleich ist. Ängström macht die Bemerkung, daß die Luftstreifen in dem Spectrum sehr wenig an Interferenzstreifen erinnern und weder mit Absorption, noch mit Interferenz in einem thatsächlichen Verband zu stehen scheinen. Hier dagegen findet man Streifen, die vollkommen an Interferenz erinnern, an ein zusammengesetztes Licht, das in seinen verschiedenen Theilen eine Interferenz erlitten hat, und nun, durch das Prisma zerlegt, die aufeinander folgenden Maxima und Minima zeigt, ungefähr so wie das Licht, welches bei dem bekannten Versuch von Wrede eine Interferenz im Glimmerblatt erlitten hat.

Der Umstand, daß in dem negativen Licht die Streifen des positiven schwach vorkommen, und ebenso die Maxima des negativen Pols, wie sehr dann auch geschwächt, die Regelmäßigkeit der Streifen im positiven Lichte stören, könnte vermuten lassen, daß bei meinen Versuchen der

Schlitz des Goniometers gleichzeitig von dem Licht des negativen Drahts und von dem des positiven Büschel bestrahlt wurde. Allein ich habe oft genug den negativen Draht bei großem Abstand vom positiven Büschel, und den Büschel bei großem Abstand vom negativen Draht beobachtet, so dass im ersten Fall an keine Bestrahlung durch den positiven Büschel, und im zweiten an keine Bestrahlung durch den negativen Draht gedacht werden konnte, und habe mich dadurch vollkommen von der Unhaltbarkeit jener Voraussetzung überzeugt. Im Gegentheil muss man annehmen, dass das elektrische Licht zusammengesetzt ist aus zwei Reihen abwechselnder Maxima und Minima, durch deren Superposition das negative sowohl wie das positive Spectrum gebildet wird, wovon das eine (x), wenn die Maxima und Minima auf größere Abstände gestellt sind, vornehmlich dem negativen Draht angehört, während in dem positiven Licht dies System und ein anderes (y), worin die gegenseitigen Abstände der Maxima viel geringer sind, beinahe mit gleicher Intensität auftreten. Will man einen Beweis, dass das System (x), das ist das mit dem gegenseitigen mehr entfernten Maximis, auch seine eigene Minima habe, so achte man nur auf die besonders dunkle Abtheilung zwischen $50^{\circ} 48'$ und $50^{\circ} 58'$ in dem positiven Spectrum, die bei stärkerer Verdünnung immer mehr zunimmt, und auf die besonders geringe Intensität von $52^{\circ} 28'$ in dem negativen Spectrum, welche, vermöge des Systems (y) der dichter an einander gelegenen Maxima, ein Maximum seyn muss, und doch weit unter der erwarteten Lichtstärke bleibt. Wenn man diese Vorstellung von der Superposition zweier Systeme von Maximis und Minimis festhält, so wird man auch keineswegs verwundert seyn über die beträchtliche Unregelmässigkeit, die offenbar, zufolge der Beobachtungen in den gegenseitigen Abständen der dichter beieinander liegenden Maxima, aus der zweiten Art besteht. Uebrigens besteht nach $50^{\circ} 48'$ keine zusammenhängende Farbe mehr in einem der beiden Spectra; man findet ferner nichts als Maxima, die durch vollkommen dunkle

Zwischenräume von einander geschieden sind. Zur Wiederholung dieser Versuche braucht man keine Büchse mit Parallelglas; jedes Ei oder jede Büchse, worin dies Licht zu Stande kommt, kann dazu dienen, da es für die Untersuchung ganz gleichgültig ist, welche unregelmäßige Brechung oder Diffusion das Licht erlitten haben mag, ehe es

F. Streifen in sehr verdünnter atmosphärischer

A

auf dem negativen Draht.

	Ablenkung	I	Anmerkungen
Rothe Zone Gränzen	{ 49° 25',75 Str. 34 50,5	{ *)	{ viel schwächer als auf dem positiven Pol
Orange Zone Gränzen	{ 54 Str. . 50° 5,25 19	{ **)	{ auch schwächer als auf dem positiven Pol
Dunkle Abtheil.	22		frei scharf begrenzt
Anfang vom Grün	25		sehr schwach
Str.	53,25 { 58,5 { 51 7,5	{ 5 2 1	1. Max. verfliesend
Grün	12,5 23,25 27,25 33	3****)	schärfer
Blau-grün	46,75 { 54 { 52 5,25	{ 5 4 2	2. Max. schwach verflies.
Blau	17,5 27,75 40,25 54 { 57,75 {	{ 1 2 5 3	3. Max. verfliesend
	53 39	{	

*) Wasserstoff-Streif.

**) Kerzen- oder Natriumstreif.

den Schlitz (*sleuf*) des Goniometers erreicht. Die Grove'sche Condensation des inducirten Stroms zeigt sich bei diesen Versuchen als ganz unnöthig und unnütz; bei einer andauernden Wirkung des Inductionsapparats beginnt auch hier im Vacuo der negative Draht zu glühen, besonders wenn er sehr dünn ist.

Luft, wenn das bekannte Büschellicht auftritt.

B

auf dem positiven Pol.

		Ablenkung	I	Bemerkungen
Grüne Orang. Rothe Zone Zone Zone Gränz. Zone Zone Zone Gränz. Gränz.	Str.	49°	2'	
			21	
	Str.		25,75	
			34	*)
			50,5	
	Str.		54	
		50	5,25	**))
			19	
	Str.		22	
			34,34	3
			48,25	
Grün	Str.		58	4
		51	6,75	3
			9,5	2
			15,25	1
			22,25	4
			26,25	1***)
			33,75	sehr breit schwach und breit
Blau- grün	Str.		43,75	3
			53,25	4
		52	5	feiner breiter
			17,25	4
			28	3
Blau	Str.		39	2
			55	4
		53	7,25	3
			19	1
Violett	Str.		37,25	2
			51,75	1

***) Wasserstreif.

In dem positiven Licht sind die hellen rothen und die orangenen Zonen beide besetzt mit feinen Streifchen und Rippchen, auf jeder ungefähr sieben an der Zahl.

Der Streif $49^{\circ} 34'$ ist der bekannte Wasserstreif, welcher der Feuchtigkeit zugeschrieben werden muss, und bei grosser Verdünnung langsam verschwindet.

$50^{\circ} 5',26$ ist der bekannte Natriumstreif, der ebenfalls bei grosser Verdünnung langsam verschwindet.

Die zwischen $50^{\circ} 22'$ und $51^{\circ} 23'$ gelegenen Streifen sind nicht leicht genau zu sehen und erfordern eine gute Verdünnung der Luft.

Die Streifen des positiven und negativen Lichts, welche ich für dieselben halte, sind neben einander gestellt. Die Unterschiede in den angegebenen Ablenkungen lassen sich aus der Schwäche und dem Verwaschenen ihres Vorkommens und aus den Fehlern der Beobachtungen, die nur eine Ablesung bis Minuten zuließen, sehr leicht erklären.

Alle Streifen nach $51^{\circ} 23'$ verlaufen rechts und links schwach und haben in dem Felde des Fernrohrs eine Breite von etwa 6 Minuten. Allein die Streifen auf dem negativen Draht $51^{\circ} 22',5$ und $51^{\circ} 27',25$ waren beträchtlich scharf, und die Streifen von $51^{\circ} 6',75$ bis $15',25$ auf dem positiven Pol waren auch bedeutend schmäler.

Die drei Maxima des negativen Lichts sind an der mindest brechbaren Seite scharf begränzt, ließen aber an der anderen Seite sanfter aus und mit dem folgenden Streif zusammen, wie durch die angehängten Klammern angedeutet worden ist.

Es bleibt mir noch übrig, mit einem Wort zurückzukommen auf die feinen Rippchen, die ich in der zweiten rothen und in der orangefarbenen Zone des positiven Lichts wahrnahm. Diese sah ich vor Allem dann, wenn das Vacuum möglichst vollkommen und der Schlitz genau auf den stark leuchtenden Punkt des positiven Drahts gerichtet war. Diese Rippchen können wirklich aus Abwechslungen in der Intensität des Lichts bestehen und erwarten dann eine Erklärung ähnlich der, die einst von den anderen abwechseln-

den Maximis und Minimis gegeben werden wird, oder sie können auch zugeschrieben werden einer Interferenz des Lichts in dem Schlitz des Apparates, wozu besonders die Aufstellung des Schlitzes gegenüber dem leuchtenden Ende des Drahts und somit die Bestrahlung durch einen einzigen Lichtpunkt sehr günstig ist. Um dieses auszumitteln müfste der Schlitz in beträchtliche, sehr verschiedene Abstände von dem Lichtpunkte gebracht werden können oder vielmehr gegenüber einem Punkte des Büschels, der weit genug vom glimmenden Ende entfernt wäre. Allein das Licht ist zu schwach und das Licht in den genannten Zonen in dem eigentlichen Büschel nimmt zu rasch ab, und überdies ist auch mein Goniometer hierzu ein zu unvollkommenes Instrument, als dass ich eine solche Untersuchung mit Erfolg vornehmen könnte. Für den Augenblick lasse ich also die Entscheidung ruhen; ich werde mich nach diesem oder jenem Mittel umsehen, um mit meinem Apparat diese Untersuchung zu einem gewünschten Ende zu bringen.

17. Hier sollte ich eigentlich übergehen zu einer Beschreibung meiner Beobachtungen über die Spectra der verschiedenen Metalle, zu der Angabe der Undulationslänge der verschiedenen Streifen des Luftspectrums und des Spectrums im Vacuo, worüber schon Masson ein Wort gesprochen, und wofür ich schon eine parabolische Formel bereit habe, berechnet nach den Brechungscoefficienten der sechs oben genannten Fraunhofer'schen Streifen, verbunden mit der Undulationslänge, welche Fraunhofer für diese Streifen gefunden, und endlich auch zur Erwähnung der (auch schon von Masson erwähnten) Streifen im Spectrum der Funken in verschiedenen Flüssigkeiten. Bereits habe ich viele Spectra beobachtet und viele Resultate gesammelt, allein für den Augenblick wünsche ich dies noch ruhen zu lassen, weil ich Vieles einer näheren Untersuchung unterwerfen und noch viele Resultate mit einander vergleichen will. So übergehe ich auch hier die Spectra in verschiedenen Gasarten bei großer Verdünnung mit Stillschweigen, weil meine Beobachtungen in dieser Beziehung noch

nichts Merkwürdiges gelehrt haben, und weil ich mit der Luftpumpe kein anderes Vacuum zu erlangen für möglich halte als eins worin nach langem Pumpen eine Spur von atmosphärischer Luft zurückbleibt, und weil ich versuchen will, mit meinen dürftigen Hülfsmitteln ein Vacuum darzustellen, worin allein ein anderes reines Gas in sehr verdünntem Zustand übrig geblieben ist.

Auf der (dem Heft No. 2 beigegebenen) Kupfertafel V sind einige der Resultate dieser Abhandlung abgebildet. Fig. 4 zeigt Taf. A (S. 619) oder das elektrische Spectrum in atmosphärischer Luft für alle Metalle; Fig. 5 zeigt Tafel E oder das elektrische Spectrum in fast reinem Chlor-gase für alle Metalle; Fig. 6 zeigt A Taf. F oder das elektrische Spectrum des negativen Drahts im luftverdünnten Raum, und Fig. 7 zeigt B Taf. F oder das Spectrum des positiven Büschels im luftverdünnten Raume. — Eine Minute hat dabei den Werth von einem Millimeter. Die Breite der Zonen ist in der Zeichnung wieder gegeben, aber die Breite der Streifen ist nicht genau so, wie sie der Verfasser sah, weil sie dann oft zu breit geworden wären, wodurch die Deutlichkeit der Abbildung gelitten hätte.

IV. Entgegnung auf die Erwiderung des Hrn. Kirchhoff; von A. Wüllner.

Hr. Kirchhoff sucht in dieser Erwiderung¹⁾ auf meine Bemerkungen²⁾ die ihm dort gemachten Einwürfe zu entkräften. Die Bemerkungen hatte ich mir deshalb mitzutheilen erlaubt, weil Hr. Kirchhoff in dem von mir angegriffenen Aufsatze³⁾ eine Bestätigung von Formeln zu geben ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 322.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 478.

3) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 612.

suchte, welche mit den aus meinen Messungen sich ergeben-
den Zahlen, nicht blos (wie Hr. Kirchhoff meint) mit den
von mir aus diesen gezogenen Schlüssen, in Widerspruch ste-
hen. Dieser Widerspruch musste daher, wie Hr. Kirchhoff
sagt, entweder in seinen Voraussetzungen oder in meinen
Messungen seinen Grund haben. Seine *Voraussetzungen*
suchte Hr. Kirchhoff an Regnault'schen Beobachtungen
zu bestätigen; hatte er Recht, so musste das auf *meine Mes-
sungen* ein eigenthümliches Licht werfen. Deshalb suchte
ich den Nachweis zu liefern, dass trotz der geringen Dif-
ferenzen zwischen den beobachteten und berechneten Zah-
len der Gang der von Hrn. Regnault beobachteten Zah-
len nicht den Formeln des Hrn. Kirchhoff entspre-
chend sey. Von der Ansicht ausgehend, dass durch eine
genaue Interpolation aus den Beobachtungen erhaltene Zah-
len den Messungen so genau entsprechen müssen, dass
man sie statt der direct erhaltenen Zahlen anwenden kann,
führte ich die von Hrn. Regnault aufgestellte Tabelle über
die Spannkräfte der untersuchten Gemische aus Wasser und
Schwefelsäure nicht die *unmittelbaren* Messungen gegen Hrn.
Kirchhoff an. Das, und das ist auch eigentlich das ein-
zige, tadelt Hr. Kirchhoff an meinen Bemerkungen und
meint »eine solche oberflächliche Betrachtung sey eine durch-
aus unnütze und der Versuch durch dieselbe *Resultate* zu
widerlegen sey ein vollkommen verfehlter.“ Eigentlich trifft
der Vorwurf mehr Hrn. Regnault als mich, da in demsel-
ben doch eigentlich die Behauptung enthalten ist, dass die
von Hrn. Regnault interpolirten Zahlen anders verlaufen
als die beobachteten, die Interpolation also nicht den An-
forderungen entspräche, welche man an dieselbe stellen muss.
Ob das ein Physiker wahrscheinlich finden wird, welcher
die Regnault'schen Arbeiten kennt, muss ich sehr be-
zweifeln. Sonst ist man gegen Regnault'sche Interpolati-
onen nicht so misstrauisch, die durch Interpolation erhal-
tenen Zahlen für Spannkräfte des Wasserdampfes z. B. wen-
det Jeder bei Rechnungen an, in welche solche eingehen.
Dass in diesem Falle die Uebereinstimmung der *unmittel-*

baren Messungen mit den interpolirten Zahlen ebenso genau ist, wie in den anderen berühmten Arbeiten des Hrn. Regnault, davon kann man sich durch eine einfache Vergleichung der *unmittelbaren* Messungen mit der von mir benutzten Tabelle überzeugen. Ich wählte damals letztere nur deshalb, weil die Darstellung bequemer und übersichtlicher wurde. Der einzige richtige Weg, den Hr. Kirchhoff fordert (die *unmittelbaren* Messungen) würde kein anderes Resultat ergeben haben, wie ich mich vorher sehr wohl überzeugte. Um aber auch den Einwurf des Hrn. Kirchhoff zu entkräften, musf ich mir schon erlauben die aus den *unmittelbaren* Messungen berechneten Verhältniszahlen mitzutheilen. Ich glaube, dass ebenso »*ein Blick auf diese Zahlen zeigen wird, dass ihr Gang nicht derart ist, wie er nach Hrn. Kirchhoff's Formeln seyn sollte.*«

Ich erinnere nur daran, dass der Quotient $\frac{\mu}{\pi'}$, worin μ die der Spannkraft π' des reinen Wassers entsprechende Spannkraft der Schwefelsäuremischung ist, mit steigender Temperatur nach Hrn. Kirchhoff's Formeln zunehmen musf.

Temp.	Spannkraft des Gemisches = μ	Spannkraft des Wasser dampfs = π'	$\frac{\mu}{\pi'}$
SO³ + 2HO.			
8,48	0,11	8,27	0,0133
16,83	0,16	14,26	0,0112
25,09	0,17	23,68	0,0069
33,51	0,26	38,49	0,0067
41,90	0,35	60,73	0,0059
52,39	0,68	103,57	0,0065
SO³ + 3HO.			
7,00	0,43	7,49	0,0574
9,75	0,47	8,98	0,0523
14,22	0,61	12,06	0,0505
18,58	0,80	15,90	0,0503

Temp.	Spannkraft des Gemisches = μ	Spannkraft des Wasserdampfs = π'	$\frac{\mu}{\pi'}$
24,39	1,09	22,70	0,0480
28,74	1,38	29,30	0,0470
33,67	1,82	38,82	0,0468
38,81	2,48	51,46	0,0481
44,97	3,52	71,29	0,0493

 $\text{SO}^3 + 4\text{HO}$.

8,03	1,09	8,02	0,1359
11,73	1,32	10,30	0,1281
15,77	1,73	13,32	0,1298
14,62	1,60	12,29	0,1301
18,63	2,06	15,51	0,1328
21,46	2,47	19,00	0,1300
23,15	2,82	21,07	0,1339
26,39	3,27	25,57	0,1278
29,88	4,03	31,36	0,1285
32,78	4,81	36,99	0,1300
40,35	7,50	55,95	0,1340
47,14	10,92	79,66	0,1370

 $\text{SO}^3 + 5\text{HO}$.

7,13	1,54	7,54	0,2042
11,01	1,99	9,79	0,2042
13,61	2,39	11,60	0,2060
16,94	3,05	14,33	0,2128
19,66	3,66	17,00	0,2152
22,91	4,50	20,78	0,2165
26,75	5,74	26,12	0,2197
29,82	6,97	31,22	0,2236
32,68	8,37	36,78	0,2275
35,73	10,06	43,50	0,2310
41,12	13,77	58,30	0,2361

Temp.	Spannkraft des Gemisches = μ	Spannkraft des Wasser dampfs = π'	$\frac{\mu}{\pi'}$
-------	-------------------------------------	--	--------------------

 $\text{SO}_3 + 6\text{HO}$.

10,70	3,20	9,60	0,3333
12,53	3,58	10,03	0,3305
14,13	4,03	11,99	0,3362
15,94	4,48	13,48	0,3323
19,13	5,49	16,48	0,3331
21,38	6,35	18,95	0,3350
24,59	7,72	22,99	0,3358
28,39	9,69	28,76	0,3369
31,49	11,64	34,46	0,3389
35,35	14,65	42,64	0,3435

 $\text{SO}_3 + 8\text{HO}$.

4,00	2,95	6,09	0,4844
7,84	3,82	7,93	0,4817
11,36	4,86	10,00	0,4868
15,05	6,17	12,74	0,4843
18,24	7,60	15,59	0,4810
23,23	10,42	21,18	0,4905
19,32	8,17	16,67	0,4919
25,60	12,09	24,40	0,4954
30,57	16,24	32,59	0,4983
35,38	21,55	42,70	0,5046

 $\text{SO}_3 + 10\text{HO}$.

4,85	4,06	6,46	0,6286
9,07	5,35	8,61	0,6213
13,56	7,21	11,57	0,6231
17,06	9,00	14,47	0,6219
20,15	10,92	17,55	0,6222
23,16	13,20	21,09	0,6258
26,95	16,42	26,42	0,6214
31,04	20,87	33,47	0,6235
35,74	27,30	43,58	0,6264

Temp.	Spannkraft des Gemisches = μ	Spannkraft des Wasser dampfs = π'	$\frac{\mu}{\pi'}$
SO³ + 12 HO.			
6,62	5,12	7,30	0,7013
10,05	6,46	9,19	0,7029
12,95	7,85	11,12	0,7059
16,75	9,99	14,19	0,7040
19,79	12,15	17,16	0,7079
18,66	11,36	16,00	0,7062
22,31	14,17	20,03	0,7074
23,76	15,53	21,87	0,7101
27,68	19,47	27,58	0,7059
32,17	25,04	35,70	0,7014

SO³ + 18 HO.

5,79	5,80	6,90	0,8408
8,43	6,95	8,24	0,8431
12,39	8,96	10,73	0,8350
16,01	11,28	13,64	0,8279
17,02	12,05	14,43	0,8350
20,99	15,37	18,48	0,8311
25,59	20,27	24,39	0,8310
28,94	24,62	29,68	0,8292

Auf die übrigen Ausführungen des Hrn. Kirchhoff glaube ich nicht eingehen zu müssen, sondern es ruhig dem Urtheile der Leser überlassen zu können, ob die Vorwürfe des Hrn. Kirchhoff begründet sind, besonders ob wirklich der Schluss meiner Bemerkungen ein so »unklares Verständniß des Begriffes der Wirkungsgröfse« einschließt, wie Hr. Kirchhoff dadurch beweisen will, dass er zu zeigen sucht die Contraction der Lösung sey zu vernachlässigen. Meine Ansicht in jener meiner Schlussbemerkung war, dass die Principien der mechanischen Wärmetheorie nicht so einfach auf den Lösungsvorgang zu übertragen seyen, und diese ist durch Hrn. Kirchhoff's Ausführung nicht erschüttert.

Marburg d. 15. März 1859.

**V. Bestimmung der Niederschläge bei Analysen;
von C. Brunner sen.¹⁾.**

Wir verdanken bekanntlich Berzelius die jetzt allgemein übliche Methode, die Niederschläge bei chemischen Analysen mit dem Filter zu glühen, und ihre Menge durch directe Wägung mit Abzug der Asche des Filters zu bestimmen. So einfach dieses Verfahren ist, so kommen doch zuweilen zwei Unbequemlichkeiten dabei vor. Die eine ist die oft etwas langwierige gänzliche Verbrennung selbst bei Anwendung der bekannten Handgriffe; die andere betrifft die bei einigen Niederschlägen durch die Kohle des Filters anfänglich eintretende Reduction, wobei sich das reducirete Metall stellenweise mit dem Platin des Tiegels legirt. Glüht man z. B. einen Niederschlag von Zinkoxyd mit dem Filter, so wird man am Tiegel deutliche Flecken dieser entstandenen Legierung wahrnehmen. Sind diese zwar von keinem quantitativen Belang, und können sie mit Salzsäure leicht entfernt werden, so ist es doch wünschenswerth diesen Umstand, der sich noch auf andere Niederschläge erstrecken mag, zu vermeiden.

Folgende Methode hat sich seit längerer Zeit bestens bewährt:

Als Gefäß, worin die Niederschläge geglüht werden, dient eine ungefähr 15 Centimeter lange und 12 Millimeter weite Röhre von böhmischem Glase (von der Art, wie sie zu Elementaranalysen benutzt werden). Dieselbe ist an dem einen Ende zu einer nicht ganz feinen Spalte ausgezogen, in welche ein wenig Amianth leicht eingesteckt wird. So vorgerichtet wird sie nebst einem Gewichtstück, welches das Gewicht des zu bestimmenden Niederschlasses um etwas übertrifft, auf der Waage aufs Genaueste tarirt. Alsdann wird das mäfsig getrocknete Filter mit dem Niederschlag zu-

1) Aus den *Mittl. d. Naturforschend. Gesellschaft zu Bern*; vom Hrn. Verf. übersandt.

sammengerollt in die Röhre hineingeschoben, und diese, wie Fig. 14, Taf. VI zeigt, mit einer Flasche von 3 bis 4 Liter verbunden. Man lässt nun aus dem über der Flasche angebrachten Gefäß durch Oeffnen des Hahnes *a* Wasser in dieselbe fließen, so dass die atmosphärische Luft durch die Verbrennungsröhre getrieben wird, während man zu gleicher Zeit diese letztere mittelst einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt. Die empyreumatischen Producte, die das Filter liefert, treten in Form eines Rauches aus der Spitze der Verbrennungsröhre heraus¹⁾, später verkohlt und verbrennt das Filter vollständig. Zuweilen ist es gut, durch einige leichte Schläge an die Röhre den Inhalt derselben etwas zu vertheilen. Man wird immer finden, dass die Verbrennung sehr leicht und vollständig erfolgt.

Nach Erkalten des Apparates wird die Röhre wieder auf die Waage gebracht, das mittarirte Gewichtstück durch die erforderlichen Gewichte ersetzt, und so die Menge des Niederschlages bestimmt, wobei das Gewicht der Filterasche in Abzug zu bringen ist.

Es ist leicht einzusehen, dass die Operation nicht mehr Zeit erfordert, als die gewöhnliche durch Glühen im Tiegel. Zwei Wägungen und eine Verbrennung sind bei beiden erforderlich. Letztere geht in der Regel rascher als im Tiegel von statt. Es könnten Manche sich durch den anzuwendenden Apparat abschrecken lassen. Hierauf bemerke ich, dass ein solcher bleibend aufgestellt keine weitere Mühe veranlafst. Man kann seine Anwendung noch dadurch vereinfachen, dass, wenn die Flasche mit Wasser gefüllt ist, man den Hahn *a* schliesst und durch Oeffnen des untern *b* das Wasser in ein untergestelltes Gefäß abfließen lässt. In diesem Falle entsteht ein Luftzug in entgegengesetzter Richtung, der ebenso wie jener benutzt wird. Da bei diesen Versuchen stets Glühhitze angewandt wird, so ist es überflüssig die Luft zu trocknen. Sollte man den Apparat

1) Will man die Unbequemlichkeit dieses Rauches vermeiden, so kann man ihn durch eine vor die Oeffnung gestellte kleine Weingeistlampe verbrennen lassen.

zu anderen Zwecken anwenden, z. B. zum Austrocknen, so müfste der Luftstrom durch eine mit Bimsstein und Schwefelsäure versehene Röhre geleitet werden.

Noch muß ich einer kleinen Vorrichtung erwähnen, welche bei allen solchen Arbeiten durch Erhitzung in Röhren von größtem Vortheil ist. Man bringt nämlich oberhalb der zu erhitzenden Glasröhre einen gewölbten Reflector an, welcher den Zweck hat, die Röhre von oben zu erwärmen. Da derselbe länger ist als die durch die Lampe erhitzte Stelle, so erwärmt er zugleich die Röhre zum voraus, ehe die Lampe an die zu glühende Stelle gelangt. Hiedurch wird alles Wasser weit vor der Lampe hergetrieben. Da dieser Reflector, der aus einem Blatt von Schwarzbilech gemacht ist und sich mittelst eines spiralförmig gewundenen Drahtes an dem Ständer der Lampe verschieben oder auch entfernen läßt, sich mitten über der Lampe befindet und immer mit derselben weiter geschoben wird, so wird die Flamme, selbst bei Anwendung längerer Röhren, nie an eine Stelle gelangen, wo sich Wasser befindet. Mit einiger Uebung wird man bald dahin gelangen, daß niemals eine Röhre reift. Nur ist zu empfehlen, derselben eine ganz kleine, kaum merkliche Neigung nach vorn, d. h. nach dem noch zu erhitzenden Theile, zu geben.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir eine Abänderung der Fuchs'schen Lampe zu beschreiben, deren Anwendung sich seit vielen Jahren bewährt hat.

Fig. 15, Taf. VI ist eine gläserne Flasche von beiläufig 180 Grm. Wassergehalt. Der Boden derselben ist durch eine messingene mit der Flasche verkittete Kapsel ersetzt, aus welcher die Ausflussröhre nach dem Argand'schen Brenner führt. Dieser ist nahe an seinem oberen Ende mit einer messingenen Kapsel umgeben, in welche Wasser gegossen wird. Hiedurch wird verhindert, daß bei länger anhaltendem stärkeren Brennen der Weingeist ins Kochen gelangt.

Die Flasche wird nicht, wie es gewöhnlich geschieht, durch eine Stellschraube unmittelbar an dem Ständer be-

festig
leicht
cher

H
durch
den si
Fäller

VI.

H.
merks
gesche
man o
Einst
findet
die, w
selbe
scharf
schieb
richtig

D
giebt,
nung
stens
Punkt
ments
angege
(in Fr
des C

1) P
2) P
Pogg

festigt, sondern ruht auf einem in einer Hülse am Ständer leicht verschiebbaren, hölzernen durchbohrten Cylinder, welcher mit einer Stellschraube versehen ist.

Hiedurch wird der Vortheil erlangt, dass die Lampe durch schnelles Drehen plötzlich unter dem Apparate, auf den sie einwirkt, entfernt werden kann, welches in manchen Fällen sehr erwünscht seyn kann.

VI. *Ueber die seitliche Verschiebung bei schiefer Beleuchtung; von Francis Place.*

Hr. Zeis zu Jena machte im vorigen Jahre ¹⁾) darauf aufmerksam, dass bei schiefer Beleuchtung das im Mikroskop gesehene Bild eine horizontale Verschiebung erleidet, wenn man den Tubus durch Heben oder Senken aus der scharfen Einstellung entfernt, was bei gerader Beleuchtung nicht stattfindet. Hr. Professor Heschl zu Krakau fügte später ²⁾ die, wohl noch interessantere, Beobachtung hinzu, dass dieselbe Erscheinung eintritt, wenn man den Tubus in der scharfen Einstellung stehen lässt, den Spiegel aber zur Seite schiebt; auch gab derselbe die Richtung der Verschiebung richtiger an, als durch Hrn. Zeis geschehen war.

Diejenige Erklärung jedoch, welche Hr. Prof. Heschl giebt, kann unmöglich die richtige seyn. Aus seiner Zeichnung (Fig. 14 und 15, Taf. III, a. a. O.) kann nämlich höchstens hervorgehen, dass durch die Spiegelverstellung der Punkt der grellsten Beleuchtung aus der Axe des Instruments heraustritt, wiewohl selbst dieses keineswegs deutlich angegeben ist, und namentlich entbehrt die Linie $E'B'D'$ (in Fig. 15, daselbst), welche an dem optischen Centrum des Objectivs seitlich vorbeigeht, aller Begründung.

1) Pogg. Ann. Bd. 103, Stück 4, S. 654.

2) Pogg. Ann. Bd. 105, Stück 2, S. 295.

Wenn das Object ruhig auf dem Tische liegen bleibt, und der Tubus in scharfer Einstellung verharrt, so muss das zwischen Ocular und Collectiv fallende Bild unverrückt bleiben, man mag den Spiegel stellen, wie man will. Es findet sich in den bekannten Formeln über Grösse und Distanz der von Sammellinsen bewirkten Bilder durchaus kein Glied vor, welches eine Function der Intensität oder Richtung der Beleuchtung ist. Es können zwar allerdings Fälle eintreten, in welchen der Gegenstand sich zu verschieben scheint, während es nur die Beleuchtung ist, die sich verschiebt¹⁾; allein nimmermehr kann eine solche Täuschung bewirken, dass der Mikrometerstrich oder Conconfaden sich durch das halbe Gesichtsfeld bewegt, namentlich, weil eine einfache dunkle Linie zu derartigen Täuschungen gar keinen Anlaß bietet.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die *sphärische Aberration des Objectivs* der Grund der Erscheinung ist. Lassen wir zunächst den Spiegel ganz fort, und denken uns einen selbstleuchenden Punkt auf dem Objecttische, genau in der Axe des Tubus, so kommt der Lichtkegel zur Wirkung, welcher den leuchtenden Punkt zum Scheitel und das Objectiv zur Basis hat. Zerlegt man nun die freie Öefnung des Objectivs in sehr viele, sehr kleine Flächen, so wird jede derselben zwischen Ocular und Collectiv ein Bild jenes Punkts entwerfen, und es ist ebenso bekannt, wie leicht erweislich, dass diese sämmtlichen Bilder auf einer diakaustischen Fläche liegen, deren Spitze dem Oculare zugewendet ist. Es ist nun bekannt, und springt auf dem ersten Blicke, den man auf eine sauber construirte Diakaustik wirft, in die Augen, dass die mehr exzentrischen Flächentheilchen des Objectivs Bilder geben, welche dem Objectiv näher liegen, als die von den Axenstrahlen bewirkten, und welche, das ist hier die Hauptsache, *gar nicht in der Axe*

1) Das Auffallendste, das mir je in der Art vorgekommen ist, habe ich an dem Rüssel eines Nacht-Schmetterlings beobachtet, der etwa zwei Spiralwindungen bildete, die sich, je nach Einstellung und Beleuchtung, auf wunderbar täuschende Art auf- und zuzurollen schienen.

des Tubus liegen, sondern auf derselben Seite, wie jene Flächentheilchen, denen sie ihre Entstehung verdanken. Die Gesamtheit dieser Bilder erscheint durch das Ocular als ein etwas verwaschener Punkt in der Axe des Tubus, der indessen doch noch präziser ist, als man nach dem Gesagten vielleicht meinen sollte, weil zur Bildung des obersten, in der Axe liegenden, Punktes der Diakaustik bei weitem mehr Strahlen beigetragen haben, als zu der irgend eines der seitlichen Punkte, so dass er die letzteren an Intensität bei weitem übertrifft, was dadurch noch sehr wesentlich befördert wird, dass er bei der scharfen Einstellung als *Punkt* erscheint, während jene, wegen ihrer grösseren Entfernung vom Oculare, zu *Zerstreuungsbildern* erweitert sind, wodurch ihre *Lichtkraft* im höchsten Grade geschwächt ist.

Es ist nun nicht schwer, den Erfolg vorauszusagen, der stattfinden muss, wenn statt des leuchtenden ein von durchfallendem Lichte erheller Punkt betrachtet wird. Man hat es hier mit zwei Lichtstrahlen zu thun, deren Effect sich summirt: mit dem Systeme der *zerstreuten* und dem der *durchfallenden* Lichtstrahlen.

Die von einem Punkte des durchscheinenden Objectes *zerstreuten* Lichtstrahlen verhalten sich genau so, als ob sie von einem selbstleuchtenden Punkte kämen; die von dem Object daselbst *durchgelassenen* Lichtstrahlen hingegen gehen nur durch eine einzelne Stelle des Objectivs, und werden daher auch nur einen einzelnen Theil der ihnen zukommenden Diakaustik bilden, welcher natürlich durch Gestalt und Lage des Spiegels bedingt ist.

So interessant auch eine allgemeine Betrachtung des Zusammenwirkens dieser beiden Systeme von Lichtstrahlen ist, so ist für den vorliegenden Fall doch das zuletzt erwähnte ausreichend, weil die dunkle Linie kein Licht zerstreut, und nur das an den Rändern frei vorbeistreichende Licht zur Wirkung kommt.

Bei Anwendung eines *Planspiegels* werden bei *gerader* Beleuchtung diejenigen Lichtstrahlen, welche durch ein in der Mikroskopaxe liegendes Theilchen des Objects (oder

dicht an ihm vorbei) gegangen sind, durch das optische Centrum des Objectivs gehen und in der Axe ein Bild jenes Theilchens des Objectes bewirken. Schiebt man nun den Spiegel nach irgend einer Seite hin, so werden die Strahlen, welche dasselbe Theilchen passiren, nicht mehr das optische Centrum des Objectivs durchlaufen, sondern einen excentrischen Theil desselben, weshalb denn auch das Bild, welches sie von jenem bewirken, nicht mehr in der Axe des Tubus liegt, sondern, wie man nach dem Oben-auseinandergesetzten leicht sieht, auf der dem Spiegel entgegengesetzten Seite. Läfst man den Spiegel seitwärts stehen und hebt den Tubus, so ändert sich zwar fortwährend der Ort, an welchem die betreffenden Lichtstrahlen das Objectiv durchlaufen, so daß das Bild fortwährend an andere Stellen der jedesmaligen Diakaustik zu liegen kommt; allein bei der allergeringsten Hebung des Tubus sinkt das Bild (nach den bekannten Gesetzen) so außerordentlich schnell herab, daß diese Wirkung überwiegt, und wir also die Excentricität des Bildes abnehmen sehen, weil ihr Schwinkel so rasch verringert wird. Das Bild wird sich also beim Heben des Tubus dem Spiegel scheinbar nähern und beim Senken des Tubus sich scheinbar vom Spiegel entfernen, worin eben die fragliche Erscheinung besteht. Bei *Hohl*-Spiegeln kommt es zwar auf deren Krümmung und Entfernung vom Objecte an; allein in der Regel wird der Erfolg mit dem hier beschriebenen wesentlich übereinstimmen.

Zwei Punkte scheinen mir hiernach der Aufmerksamkeit werth zu seyn: Erstens dürfen die gebräuchlichsten Arten, die schiefen Beleuchtung anzubringen, keineswegs die vortheilhaftesten seyn; und zweitens können die besprochenen Verhältnisse nicht verfehlten, bei Messungen mittelst des Ocular-Mikrometers merkliche Ungenauigkeiten hervorzurufen.

Berlin den 10. März 1859.

VII. *Ueber die Fluorescenz des Magnesium-Platincyanür; von C. B. Greiss.*

Das Baryum-Platincyanür und Kalium-Platincyanür fluorescirend sind, ist schon länger bekannt; ich kann mich aber nicht erinnern, irgendwo eine ähnliche Notiz über das Magnesium-Platincyanür gefunden zu haben. Als mir nun vor einiger Zeit Hr. Albert zu Frankfurt ein Kästchen zuschickte, dessen obere Wand aus einem von Kobalt blau gefärbten Glase besteht, und dabei auf graugelbem Papier eine dick aufgetragene Schrift von einer Lösung von Baryum-Platincyanür, und ich unter dem blauen Glase die Schrift in ihrem schönen, hellen, von den ultravioletten durch das Glas durchgelassenen Strahlen herrührenden Glanze gesehen hatte, während natürlich das übrige Papier blau gefärbt erschien, kam ich auf den Gedanken, auch eine Schrift von einer wässerigen Lösung des Magnesium-Platincyanür unter dem blauen Glase zu untersuchen. Ich bat daher, weil mir selbst die Substanz nicht zu Gebote stand, Hrn. Dr. Neubauer, ersten Assistenten am chemischen Laboratorium des Hrn. geh. Hofrath Fresenius, einige solche Schriften für mich anzufertigen, was derselbe auch mit der größten Bereitwilligkeit that. Bei der Anfertigung trocknete die ziemlich tief rothe Schrift nur langsam, und Neubauer hielt sie, um den Vorgang zu beschleunigen, an den warmen Ofen. Dabei machte er die Beobachtung, dass in kurzer Zeit die rothe Farbe verschwand, sich in die gelbe verwandelte, und bei längerer Erwärmung fast unsichtbar wurde. Nachdem er die Papiere zur Seite gestellt hatte, stellte sich die rothe Farbe nach und nach von selbst wieder her. Beim Ueberbringen hatte er mir diese seine Beobachtung mitgetheilt. Als ich nun eine solche rothe Schrift von Magnesium-Platincyanür, die nicht dicker als eine gewöhnliche Schrift aufgetragen war, in das Kästchen mit dem Kobaltglase brachte, konnte ich keinen eigenthümlichen Glanz

beobachten, und nur hier und da war eine kleine Stelle zu finden, die heller leuchtete, als die Umgebung. Diese Stellen merkte ich mir, und fand bei der Herausnahme des Papiers aus dem Kästchen, daß dieselben nicht wie die übrige Schrift roth, sondern geblich gefärbt waren. Ich erinnerte mich nun der Notiz, die ich von Neubauer erhalten hatte, hielt die Schrift an den warmen Ofen, bis die rothe Schrift zu Gelb geworden, brachte die Schrift jetzt wieder unter das blaue Glas, und siehe da, sie leuchtete in ihrer ganzen Ausdehnung ebenso schön, wie Baryum-Platincyanür, und selbst schöner als Kalium-Platincyanür. Die Fluorescenz unseres in Rede stehenden und auch sonst optisch interessanten Körpers war also erwiesen. Schließlich sey noch bemerkt, daß meine Vermuthung, die Verwandlung der rothen Farbe in die gelbe beruhe auf einem Austreiben der Wasserdämpfe durch die Wärme, sich vollständig als richtig erwiesen hat, denn man braucht die gelb gewordene Schrift nur zu behauchen, um sie fast augenblicklich wieder in eine rothe überzuführen, während diese Ueberführung beim Liegen an freier Luft nur nach längerer Zeit erfolgt.

Wiesbaden den 13. März 1859.

VIII. *Hrn. Markus neue Methode, gerade Stahlstäbe durch den Strich zu magnetisiren. Mitgetheilt vom Reallehrer Aug. Schmitt in Wien.*

Die bisherigen Methoden, gerade Stahlstäbe zu magnetisiren, haben das Resultat gehabt, daß die Stäbe stets weit schwächer magnetisch wurden, als wenn man sie in die Uform gebracht und auf die für diese Gestalt bekannten Arten gestrichen hatte.

Da der Zweck desto schneller und besser erreicht wird,

je kräftiger der Streichmagnet ist, so wendet man jetzt wohl immer zum Magnetisiren von geraden Stäben kräftige Elektro-Magnete an. Hiebei konnte man bisher nur den einfachen Strich in seiner ältesten Art ausführen; man legte nämlich ein Ende der Lamelle auf einen Pol des Elektro-Magneten und führte sie nun mehrmals über denselben hinweg.

Die zweite bessere Art des einfachen Striches besteht bekanntlich darin, daß man zwei möglichst gleich starke Streichmagnete mit den ungleichnamigen Polen in der Mitte der Lamelle aufsetzt und nun gleichzeitig über dieselbe gegen ihre Enden hin und darüber hinaus führt. Diese Operation mit zwei starken Elektro-Magneten an einem ruhenden Stabe auszuführen, brächte wohl grofse Unbequemlichkeit mit sich. Den Doppelstrich oder den Kreisstrich mittelst Elektro-Magnete auszuführen, dürfte noch schwieriger seyn. Die für U-förmige Stahlstäbe so treffliche Methode von Elias ist wegen der Verankerung an geraden Stäben schwieriger auszuführen.

Hrn. Markus, Ingenieur in Wien, ist es gelungen, eine Methode zum Streichen gerader Stäbe ausfindig zu machen, welche in einer originellen Anwendung der zweiten Art des einfachen Striches beruht.

Er legt auf jede Polfläche eines Elektro-Magneten einen Stab weichen Eisens von quadratischem Querschnitte und genügender Länge so auf, daß sie convergiren und an dem einen Ende nur etwa einen W. Zoll von einander abstehen. Diese Polstäbe werden auf die Polflächen des Elektro-Magneten fest geschraubt. Der zu streichende Stab wird nach Schließung der Kette mit seiner Mitte bei der Convergenzstelle auf die Polstäbe gelegt und um möglichst gleichförmig schnell über diese gegen die Divergenz hin und über die Polstäbe hinausgeführt; zwei solcher Striche genügen, um den Stahlstab zu sättigen, ein Wenden ist hier kaum nöthig. Die ganze Anordnung dürfte durch einen Blick auf die beiliegende Zeichnung Fig. 5, Taf. VII vollends klar werden.

Seine so gestrichenen Stäbe sind so kräftig, daß sie, zweckmäßig verankert, das fünffache ihres Gewichtes tragen

(wobei das Gewicht des Ankers mit eingerechnet ist). Der Anker ist aus weichem Eisen, dem Stabe bezüglich der Gestalt congruent, nur sind an seinen Enden noch zwei Füsse angebracht, wie dies aus Fig. 6, Taf. VII ersichtlich ist.

Setzt man mehre so magnetisirte Lamellen zu einem magnetischen Magazin zusammen, so zeigsn sie eine geringe Schwächung, d. h. die Tragkraft des Magazins ist wenig schwächer als das Fünffache seines Gewichts. Durch Stäbe von quadratischem Querschnitte werden übrigens zusammengesetzte Magnete nach Hrn. Markus Angabe ersetzt. Seine so magnetisirten Stäbe sind 145" (Wiener Maafs) lang, 10" breit, 4" dick. Sie sind von vorzüglichem Wolframstahl.

Die Schenkel des Elektro-Magnets haben 15" im Durchmesser; jeder ist 7" lang, und ihre Entfernung von einander beträgt 4". Der Kupferdraht der Spirale ist 1" dick und in vierfacher Lage, jede zu 35 Windungen um die Schenkel des Elektro-Magnets geführt.

Den Strom lieferten zwei Bunsen'sche Elemente, deren äußere Belegung ein Zinkcylinder von 8" Höhe und 4" lichtem Durchmesser ist; die innere Belegung bildet ein massiver Kohlen-Cylinder.

Da gegenwärtig so viel daran gearbeitet wird, die nassen Batterien durch magneto-elektrische in der Anwendung des Galvanismus behufs der Telegraphie, der elektrischen Uhren etc. zu verdrängen, und da hiebei oft sehr kräftige gerade Magnetstäbe nöthig sind, so dürfte gerade jetzt obige Notiz nicht ganz ohne Interesse seyn.

IX.
tris

Be
geht
aus,
zug
abg
und
ten
such
stan
her
nur
sel
flue
die
die
nu
ein
da
au
Es
vo
rür
die
de
an
G
V
da
un
in
ta

IX. Die Schlagweite proportional der mittleren elektrischen Dichtigkeit der Batterie; Bemerkung von P. Riefs.

Bei den Principien, von welchen die Elektricitätslehre ausgeht, setzt man einen elektrischen Zustand der Körper voraus, der allein durch die Form der Körper und die ihnen zugetheilte Elektricitätsmenge bedingt wird. Es wird dabei abgesehen von der Influenz, welche neue Elektricitätsmengen und eine veränderte Anordnung der ursprünglich mitgetheilten Elektricität hervorruft. Sollen jene Principien in Versuchen gefunden werden, so hat man den wirklichen Zustand der Körper zu berücksichtigen, also die durch Influenz hervorgebrachte Aenderung des gedachten Zustands in Rechnung zu setzen. Dies ist aber zur Zeit nicht möglich, da selbst bei Kugeln die mit der Entfernung veränderliche Influenz nicht berechnet werden kann, und man ist genöthigt, die Versuche so zu beschränken, dass die Störungen durch die Influenz möglichst klein werden, und wird auch dann nur annähernde Resultate erwarten. Dies ist durch die einfachsten Beispiele zu erläutern. Niemand zweifelt daran, dass gleichnamig elektrisierte Körper einander abstossen, aber aufzuzeigen ist dies Gesetz nur in beschränkten Versuchen. Es müssen gleiche Kugeln dazu gebraucht werden, die, an vollkommen gleichgut isolirenden Stützen befestigt, in Berührung mit einander elektrisiert sind. Vernachlässigt man diese Bedingungen, so lässt sich leicht eine Entfernung finden, in welcher gleichnamig elektrisierte Körper einander anziehen. Noch beschränkter sind die Versuche für das Gesetz der Abstossung von Kugeln nach dem umgekehrten Verhältnisse des Quadrats ihrer Centralentfernung. Man darf nur von einer Entfernung ausgehen, welche den Durchmesser der Kugeln um Viel übertrifft, die Entfernung nur in geringem Verhältnisse ändern und wird dennoch Resultate erhalten, die sich dem Gesetze nur annähern, nicht es

vollständig darstellen. Ebenso verhält es sich mit dem Gesetze, das in der Ueberschrift ausgesprochen, und durch Verbindung der folgenden beiden Gesetze entstanden ist: An jedem Punkte eines elektrisirten Körpers ist die Schlagweite der daselbst vorhandenen elektrisirten Dichtigkeit proportional, und: An jedem Punkte des Körpers ist die elektrische Dichtigkeit der mittleren Dichtigkeit des Körpers proportional. Versuche an einem elektrisirten Körper oder der Batterie, welche die Proportionalität der Schlagweite mit der mittleren Dichtigkeit in aller Strenge zeigen sollen, setzen also voraus, dass die elektrische Dichtigkeit an dem Punkte, wo die Schlagweite geprüft wird, allein durch die mittlere elektrische Dichtigkeit geändert wird. Dies findet niemals statt. Es ist bekannt, dass die elektrische Anordnung auf einem Körper durch Influenz eines genähernten Körpers geändert wird, und ich habe gezeigt, dass damit auch die Schlagweite eine andere wird, z. B. gröfser, wenn die Schlagweite der Batterie mit einer genähernten Scheibe, als wenn sie mit einer Kugel gesucht wird (Elektricitätslehre §. 626¹)). Sollte bei gleichbleibenden Elektroden das genannte Gesetz stattfinden, so müfste bei verschiedenen Entfernungen der Elektroden eine gleiche Aenderung der elektrischen Anordnung durch Influenz eintreten, was erweislich nicht der Fall ist. Deshalb habe ich wiederholt darauf aufmerksam gemacht (Ann. Bd. 73, S. 388, Elektricitätslehre § 334. §. 393), dass das Funkenmikrometer keine genauen Werthe der Dichtigkeit liefert, und habe die Versuche nicht weit ausgedehnt, durch welche die Proportionalität der Schlagweite mit der mittleren Dichtigkeit der Batterie nachgewiesen werden sollte. Wir haben jetzt durch Hrn. Rijke viele Reihen sorgfältig angestellter weit ausgedehnter Versuche über die Schlagweite der Batterie erhalten (Ann. Bd. 106, S. 411) welche jenes Gesetz so gut darstellen, als es nur immer erwartet werden konnte. Wo Hr. Rijke von der Schlagweite $\frac{1}{2}$ Millim.

1) Es ist daselbst ein Schreibfehler zu verbessern, durch den das erste Wort S. 80 Null statt klein lautet. Es soll heissen: wo die elektrische Dichtigkeit sonst klein gewesen wäre.

ausgeht, lassen seine Versuche das Gesetz deutlich erkennen, und nur wo er zu Schlagweiten von 0,2 oder gar 0,022 Millim. hinabgeht, weichen sie gänzlich davon ab. Das mußte erwartet werden, da die Änderung der elektrischen Anordnung auf Kugeln durch die Influenz um so schneller wächst, je kleiner die Entfernung der Kugeln im Verhältnisse zu ihrem Halbmesser ist. Auch meine frühere Bemerkung, daß die Uebereinstimmung der Versuche mit dem Gesetze von Form und Größe der Elektroden abhängt, mit welchen die Schlagweite gesucht wird, findet hier ihre Bestätigung. Die Uebereinstimmung erscheint in Rijke's Versuchen geringer, wo Kugeln, als wo Scheiben angewendet wurden. Als zwischen zwei parallelen Kupferscheiben von 35 Millim. Durchmesser acht Schlagweiten von $\frac{1}{2}$ bis 4 Millim. genommen und die dazu gehörigen Dichtigkeiten der Batterie gesucht wurden, fand sich eine Uebereinstimmung mit dem Gesetze der Proportionalität (Tafel S. 435), wie ich sie niemals größer erhalten habe. Hr. Rijke ist durch diese Uebereinstimmung nicht befriedigt worden, er bemerkte, daß die Schlagweiten schneller stiegen, als die zugehörigen Dichtigkeiten, und versuchte die von ihm angestellten Beobachtungen durch zwei neue Formeln darzustellen. In der ersten Formel (II seiner Tafeln) wird die gemessene Schlagweite um eine Constante vermehrt, und die mittlere Dictheit der Batterie dieser Summe proportional gesetzt; in der zweiten (III) ist die Dictheit als Ordinate einer auf ihren Scheitel bezogenen Hyperbel, die Schlagweite als die zugehörige Abscisse angesetzt. Jede dieser beiden Formeln enthält zwei durch die Versuche zu bestimmende Constanten, während das Gesetz der Proportionalität nur Eine Constante zuläßt, und jede Formel schließt sich schon deshalb den Versuchen besser an, als das Gesetz der Proportionalität. Es ist übrigens klar, daß eine Formel, welche die Versuche in aller Strenge wieder gibt, nicht theoretisch die Abhängigkeit der Schlagweite von der mittleren Dictheit der Batterie bestimmen kann, weil die Wirkung der Influenz und damit die der Form der

Elektroden darin inbegriffen ist. In wiefern die Formeln des Hrn. Rijke, denen er selbst keine theoretische Bedeutung beilegt, über die Aenderung der Influenz zwischen Kugeln oder Scheiben mit der Entfernung Etwas lehren können, lasse ich dahingestellt, aber empirisch können sie jedenfalls nützen. Das bei Weitem leichteste und bequemste Mittel, die elektrische Dichtigkeit einer Batterie und danach die Wirkungen ihrer Entladung zu bestimmen, giebt die Schlagweite, weil die Anwendung der Maafsflasche stets eine eigenthümliche Einrichtung der Batterie und des Schließungsbogens verlangt. Die nur angenäherte Proportionalität der Schlagweite mit der Dichtigkeit hat mich verhindert, dies Mittel anzuwenden, wo genauere Versuche verlangt wurden, und ich habe es nur bei-läufig empfehlen können in Fällen, wo keine Maafsflasche zur Hand ist (Elektricitätslehre §. 423). Die vielen Vertrauen erregenden Versuche des Hrn. Rijke lassen eine ausgedehntere Anwendung der Schlagweite erwarten, und man wird dabei eine der beiden von ihm gegebenen Formeln mit Nutzen gebrauchen, um die Wirkungen des Entladungsstromes als Functionen der Oberfläche und Schlagweite der Batterie auszudrücken. Dass hierdurch die Anwendung der Maafsflasche bei Batterieversuchen überhaupt entbehrlich gemacht werde, glaube ich indessen nicht.

X. Ueber das Schwefelzinn; von Heinr. Rose.

Das Schwefelarsenik AsS^5 , und das Schwefelantimon SbS^5 verhalten sich gegen Reagentien mehr wie Gemenge von Schwefel und niedrigeren Schwefelungsstufen als wie eigenthümliche Schwefelverbindungen. Besonders beim Schwefelantimon SbS^5 sehen wir, dass es sich bei höherer Temperatur, und gegen Chlorwasserstoffsäure wie ein Gemenge von dem Schwefelantimon SbS^3 mit 2S verhält. In beiden

Fällen werden diese 2S abgeschieden; beim Erhitzen entweichen letztere und es bleibt Sb S^3 zurück; bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure löst sich nur Antimonoxyd, nicht Antimonsäure in derselben auf, und die zwei Atome Schwefel bleiben ungelöst.

Aus diesem Verhalten kann man indessen nicht mit Sicherheit auf die wahre Zusammensetzung dieser Schwefelverbindungen schließen. Dafs dieselben sich wenigstens in ihren Verbindungen wie bestimmte Schwefelungsstufen verhalten, geht aus der großen Menge von Schwefelsalzen hervor, welche sie mit Schwefelbasen bilden, von denen sehr viele im krystallirten Zustand dargestellt werden können. In diesen verhalten sie sich wie die ausgezeichnetsten Sulphide, die wir überhaupt kennen.

Wir sehen ferner, dafs höhere Schwefelungsstufen anderer Metalle, welche bestimmt keine Gemenge sind, gegen Chlorwasserstoffsäure sich auf eine ähnliche Weise verhalten, wie das höchste Schwefelantimon. Der Schwefelkies wird zwar auch in fein gepulvertem Zustand sehr wenig durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure angegriffen, wohl aber der Magnetkies, der neben einfach Schwefeleisen eine höhere Schwefelungsstufe des Eisens enthält. Derselbe entwickelt bei seiner Lösung eine bedeutende Menge von Schwefelwasserstoffgas, und hinterlässt Schwefel, welcher indessen durch lange Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure nicht von gelber Farbe erhalten werden kann, sondern schwarz bleibt. Dass aber der angewandte Magnetkies (von Bodenmais) nicht eine Mengung ist, beweist seine krystallinische Structur. Leicht wird ferner der Hauerit (Mn S^2) der nur krystallisiert vorkommt und daher eine chemische Verbindung ist, durch erwärme Chlorwasserstoffsäure unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und unter Abscheidung von gelbem Schwefel zersetzt¹⁾. Die Lösung enthält Manganchlorür.

1) Der angewandte Hauerit enthielt etwas Manganoxyd. Daher entstand bei der ersten Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure ein Geruch nach Chlorschwefel.

Unter den mannigfältigen Schwefelverbindungen giebt es nur die eines einzigen Metalles, die den verschiedenen Sauerstoff- und Chlorverbindungen desselben Metalls dadurch analog sind, daß sie sich in diese durch Behandlung mit mehr auflösenden, nicht oxydirenden Säuren leicht überführen lassen. Es sind dies die beiden Schwefelungsstufen des Zinns, das schwarze oder dunkelbraune und das gelbe Schwefelzinn, die aus den Chlorür- und Chloridlösungen des Zinns durch Schwefelwasserstoff erhalten werden können.

Das schwarze Schwefelzinn löst sich vollständig durchs Erhitzen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf; die Auflösung enthält Zinnchlorür, aus welcher Zinnoxydul gefällt werden kann.

Das gelbe Schwefelzinn, das nach dem Trocknen eine bräunliche Farbe und einen glasartigen Bruch hat, und sich durchs Erhitzen beim Ausschlufs der Luft unter Sublimation von Schwefel in schwarzes Schwefelzinn verwandelt, löst sich ebenfalls in heifser concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffgas-Entwicklung aber vollständig und ohne Schwefel zu hinterlassen auf; die Auflösung enthält Zinnchlorid.

Das gelbe Schwefelzinn zeigt noch eine andere Eigenthümlichkeit, durch welche es sich von allen andern Schwefelmetallen unterscheidet. Wird dasselbe durch Erhitzen in den krystallinischen Zustand versetzt, das heißt, wird es als Musivgold angewandt, so widersteht es der Einwirkung der concentrirten Chlorwasserstoffsäure und löst sich nicht in derselben auf. Wir haben unter den übrigen Schwefelmetallen kein zweites Beispiel einer solchen Verschiedenheit; mögen dieselben auf nassem oder trocknem Wege bereitet worden seyn, so verhalten sie sich bei gleich feiner Zertheilung gegen Reagentien gleich. Auch selbst von starker Salpetersäure wird das Musivgold durchs Erhitzen nicht, oder fast nicht angegriffen, während das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelzinn dadurch oxydiert wird, und wie reines Zinn sich zu einem Oxyde oxydiert, das in der

Salpetersäure nicht löslich ist. Dem starken Königswasser hingegen widersteht das Musivgold nicht; es wird von demselben oxydiert und aufgelöst.

Unter den Chlormetallen haben wir, wie unter den Schwefelmetallen, auch nur ein Beispiel von solchen isomerischen Modificationen. Es ist dies das dem Chromoxyd entsprechende Chlorid, das, wenn es in einer Atmosphäre von Chlorgas erhitzt und sublimirt worden, eine in Wasser unlösliche Modification bildet, welche der Einwirkung der stärksten Säuren widersteht.

Unter den Fluorverbindungen ist es das Fluoraluminium, das in einer im Wasser auflöslichen und in einer unlöslichen Modification dargestellt werden kann, welche letztere durch concentrirte Schwefelsäure schwierig zersetzt wird, und auf die zuerst Déville aufmerksam gemacht hat¹⁾.

XI. *Stereoskopische Darstellung eines durch einen Doppelspath binocular betrachteten Typendrucks;* *von H. W. Dove.*

In dem Berichte der Akademie 1858 S. 315 und Pogg. Ann. Bd. 104, S. 329 habe ich nachgewiesen, dass nur bei binocularer Betrachtung durch ein Kalkspathrhomboëder das eine Bild einer ebenen Zeichnung stark über das andere gehoben erscheint, bei monocularer hingegen beide in einer Ebene liegen. Da der Grund dieser Hebung in der verschiedenen Brechung des ordentlichen und außerordentlichen Strahles zu suchen ist, so kam ich darauf, dass sich die Erscheinung im Kalkspat stereoskopisch müsse wiedergeben lassen, wenn man die Doppelbrechung durch einen doppelten Typendruck darstellte, die verschiedene Brechung

1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3. Reihe Bd. 49, S. 79.

beider Strahlen durch eine Verschiebung der Doppelzeile gegen die erste Zeile. Die sechs oberen Zeilen der diesem Hefte beigelegten Drucktafel 1 zeigen im Stereoskop betrachtet in einer auffallenden Weise diese Erscheinung, die letzte Zeile bezieht sich auf die nachfolgende Notiz.

Wenn man in einem Stereoskop die für das rechte Auge entworfene Zeichnung mit der für das linke Auge entworfenen und umgekehrt diese mit jener vertauscht, so wird das convexe Relief ein concaves. Es ist klar, dass wenn man die Verwandlung des einen in das andere, d. h. bei einer abgekürzten Pyramide das Durchgehen der Schnittfläche durch die Grundfläche anschaulich machen will, das Vertauschen in der Weise stattfinden muss, dass während der ganzen Zeit dieses Vertauschens beide Projectionen im Gesichtsfeld bleiben müssen. Man erhält dies am einfachsten, wenn man eine Zeichnung, welche man mit dem einen bloßen Auge und zugleich mit dem andern durch ein Spiegelprisma betrachtet, um 180° in ihrer Ebene dreht. Ich habe dies im Berichte 1851 S. 249 und Pogg. Ann. 83, S. 185 beschrieben. Will man dies Princip auf ein gewöhnliches Linsen- oder Prismenstereoskop anwenden, so braucht man nur die beiden Zeichnungen auf drehbare gleiche Kreise zu befestigen, und diese vermittelst eines sich kreuzenden Schnurlaufes in Drehung zu versetzen. Da die von mir angegebene Erscheinung von vielen Physikern später dargestellt worden ist, so ist es möglich, dass dies auch auf diese Weise geschehen. Die letzte Modification ist, so viel ich weiß, von Hrn. Halske (Pogg. Ann. Bd. 100, S. 657) veröffentlicht worden, welcher gezeigt hat, dass man vermittelst einer complicirten Ziehvorrichtung beider Bilder in einer der Verbindungslinie beider Augen parallelen Richtung diese Bewegung der Schnittfläche senkrecht auf die Ebene der Zeichnung erhält. Es ist aber leicht dasselbe vermittelst des Ziehens eines einzigen Bildes zu erhalten. Um davon eine Anschauung zu geben, habe ich auf der zweiten Drucktafel die ersten Zeilen so abdrucken lassen, dass nun die ungeraden Zeilen statt der geraden

eingerückt sind. Die vorher im Stereoskop vertieften Zeilen scheinen nun als die erhobenen. Es ist klar, dass wenn man nun die Doppelzeilen auf einen Schlitten beweglich macht, man die Bewegung senkrecht auf die Ebene des Druckes unmittelbar sichtbar macht.

Da mit zunehmender Wärme die doppeltbrechende Kraft des Kalkspathes abnimmt, indem die rhomboëdrische Form sich der Würfelform immer mehr nähert, so würde, wenn man diese Veränderung sehr weit fortsetzen könnte, der negativ doppeltbrechende Kalkspath nach dem Durchgang durch einfache Brechung sich in einer positiv doppeltbrechenden verwandeln, indem der außerordentliche Strahl, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eine geringere Brechung zeigt, dann den außerordentlichen in der Brechung übertreffen würde. Der eben beschriebene letzte Versuch erläutert das, was sich in einem Kalkspath bei steigender Erwärmung in Beziehung auf die scheinbare Bewegung des einen Bildes zeigen würde.

XII. Anwendung des Stereoskops um einen Druck von seinem Nachdruck, überhaupt ein Original von seiner Copie zu unterscheiden; von H. W. Dove.

Die erhebliche Erhöhung, in welcher in der gedruckten Beilage die Zeilen im Stereoskop über einander treten bei einer verhältnismässig geringen Verschiebung der Zeilen gegen einander in horizontaler Richtung, zeigt, dass hierdurch ein Mittel gegeben ist, die Verschiedenheit nicht identischer Drucke auf eine auffallende Weise sichtbar zu machen, denn es ist klar, dass wenn die Zwischenräume der einzelnen Worte nicht absolut gleich sind, die bei Betrachtung mit bloßem Auge in einer Ebene liegenden Worte

treppenartig über einander treten müssen. Die unterste Zeile beider Blätter ist aus derselben Schrift gesetzt worden, ohne dass dem Setzer gesagt wurde, dass eine Verschiedenheit beabsichtigt werde und dennoch treten, obgleich die Verschiedenheit der Entfernung des zweiten und dritten Wortes mit bloßem Auge unmerklich, im Stereoskop alle drei Worte treppenartig übereinander, indem auf der ersten Tafel das erste Wort am tiefsten, das zweite höher, das dritte das höchste wird. Während der wiederholte Abdruck desselben Satzes daher alles in einer Ebene darstellt, wird jeder neue Satz ähnliche Verschiedenheiten zeigen, auch wenn er aus derselben Druckerei hervorgegangen ist und die größte Sorgfalt eine Gleichheit zu erhalten, angewendet worden ist. Ob also bei einer neuen Auflage nur der Titel neu, lässt sich leicht beurtheilen. Was vom Druck gesagt ist, gilt natürlich von jeder Copie überhaupt. Bei der Nachbildung von Papiergele ist bisher das Criterium der Vergleichung, Abweichung in der Form gewesen, das hier gegebene Verfahren giebt eine viel schärfere Prüfung. Legt man nämlich ein Werthpapier und seine Copie neben einander in das Stereoskop, so wird eine für das bloße Auge nicht sichtbare Differenz in dem Abstande der Worte sich sogleich auf die angegebene Weise durch ein Hervortreten aus der Ebene des Papiers merklich machen. Durch dieses Verfahren ist also ein einfaches und scharfes Mittel gegeben, eine Copie eines Druckes oder einer Zeichnung als solche zu erkennen. Die Veröffentlichung des Verfahrens hat allerdings den Nachtheil, dass denen, welche solche Copien anzufertigen beabsichtigen, zugleich die Mittel an die Hand gegeben werden, durch das Stereoskop selbst zu prüfen, in wie fern sich die Copie dem Original anschliesst, aber die Schwierigkeit diesem Hilfsmittel gegenüber eine bis an Identität streifende Uebereinstimmung zu erhalten ist so groß, dass es eher als Abschreckungsmittel dienen kann, da die Hoffnung eine Täuschung zu erreichen, so sehr in die Ferne gerückt wird.

Was den Einfluss der Feuchtigkeit auf das Papier be-

trifft, so kann dieser ermittelt werden, wenn man von zwei in das Stereoskop gelegten Drucken desselben Satzes einen befeuchtet. Sollte hingegen bei denselben Satze zwischen verschiedenen Exemplaren desselben durch ungleiches Trocknen eine Distanz entstanden seyn, so lässt sich durch Befeuchten beider diese abgleichen. Der Einfluss der Temperatur z. B. bei Kupferplatten lässt sich auf ähnliche Weise erhalten, das Stereoskop übernimmt auf diese Weise die Rolle eines Hygrometers und Thermometers.

Für den hier erläuterten Zweck giebt man dem Stereoskop entweder keinen Boden, um es unmittelbar auf die vergleichende Papiere zu stellen, oder man macht an der Stelle der vier lothrechten dunklen Ränder der Tafel in den Boden Einschnitte, um längere Streifen der zu vergleichenden Schriften hindurchzuziehen und auf diese Weise verschiedene Stellen derselben nach einander zu vergleichen.

Legt man die beiden Drucktafeln gleichzeitig in ein gewöhnliches Wheatstone'sches Spiegelstereoskop, die eine auf die linke Seite desselben, die andere auf die rechte, so sieht man gleichzeitig das alternirende Hervortreten der Doppelzeilen und zwar in der Weise, dass in dem einen der neben einander stehenden Bilder die Zeilen die hervortretenden sind, welche in dem andern zurücktreten, doch erscheinen hier die Buchstaben als Typen. Wem diese zu lesen Schwierigkeit macht, kann in das Wheatstone'sche Spiegelstereoskop hineinsehen, mit dem von mir angegebenen Prismenstereoskop (mit zwei Prismen (Pogg. Ann. Bd. 83, S. 186 No. 4), für welches Moigno den Namen Stereoskop *a réflexion totale*, Wheatstone den Namen Pseudoskop vorgeschlagen hat. Um bei grossen Platten zunächst ungleiche Stellen aufzufinden, muss man den Wheatstone'schen Spiegelstereoskop die Einrichtung geben, dass man darin Platten von beliebiger Grösse aufstellen kann, welches man dadurch leicht erhält, dass die Spiegel nicht zwischen zwei Bretter befestigt, sondern nur auf einem aufgestellt werden und für die einzulegenden Blätter nur die untere Rinne bleibt, während die obere wegfällt.

Man kann zur Inversion der als Typen erscheinenden Buchstaben mit einem solchen Stereoskop das Prismenstereoskop dann ein für allemal verbinden. Handelt es sich darum, die Identität zweier Sätze derselben Worte in Typen, oder zweier Kupferplatten vor dem Abdruck zu prüfen, so wendet man dieses Stereoskop unmittelbar auf die neben einander gelegten Platten an. Bei Anwendung des Spiegelstereoskops ist es zweckmäßig, vorn zwei Vergrößerungsgläser anzubringen. Wenn für den Physiker auf diese Weise ein Mittel gegeben ist, den gleichen Abstand der Striche zweier Theilungen zu prüfen, so mag für die Anwendung der Prüfung von Papiergele noch angeführt werden, daß in einer gut nachgemachten falschen Banknote die auffallendsten Unterschiede sogleich hervortreten. Es wird für den Staat dann zweckmäßig seyn, wenn eine solche Note als falsch erkannt, die Ergebnisse der stereoskopischen Analyse als untrüglichen Steckbrief zu veröffentlichen. Sind verschiedene Platten bei der Anfertigung der ächten Papiere angewendet, so gelten diese als verschiedene Originale. Die Identität der Abweichungen entscheidet darüber, so wie um eine Copie von den kleinen Ungleichheiten zu unterscheiden, welche die verschiedene Ausdehnung des Papiers etwa hervorrufen kann.



Fig. 4.

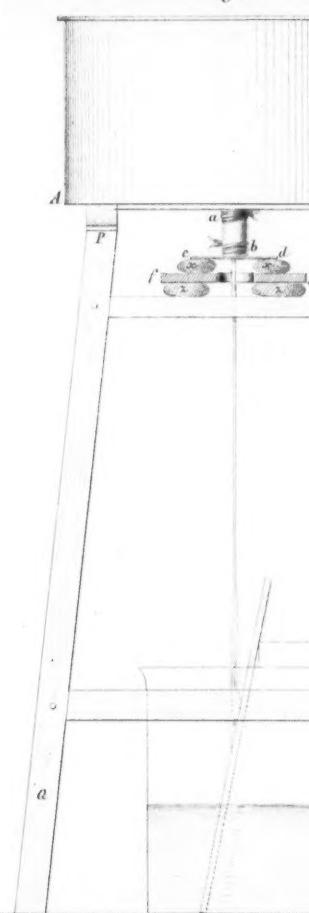


Fig. 5.

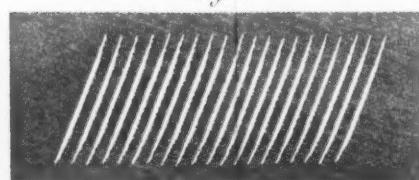


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

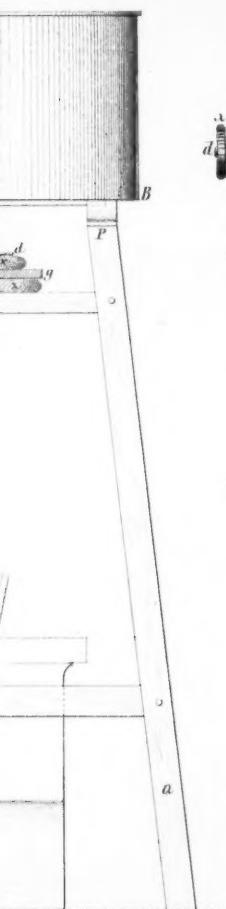


Fig. 6.

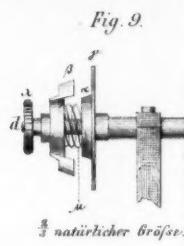


Fig. 9.

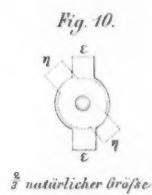


Fig. 10.

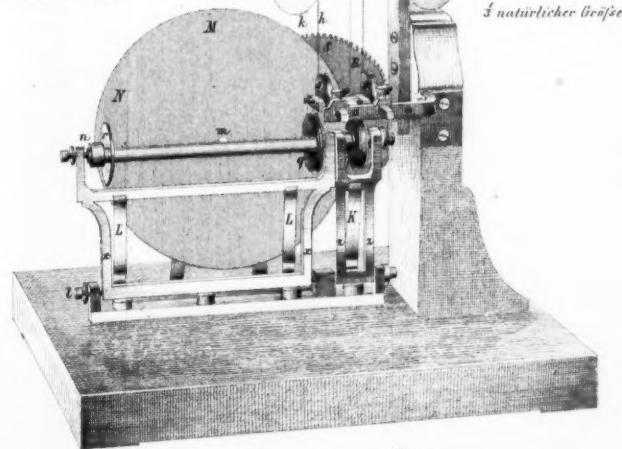


Fig. 7.

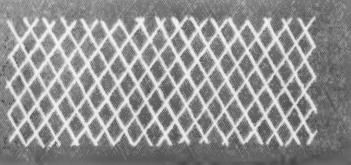
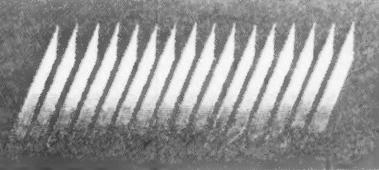
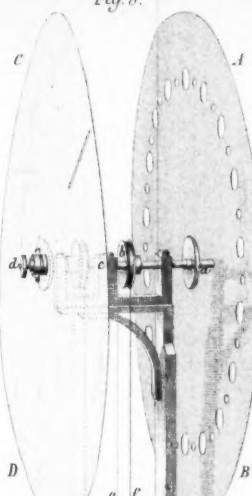


Fig. 8.



A

c

c

D

B

f

g

h

k

M

N

L

L

K

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x

x



Fig. 48.

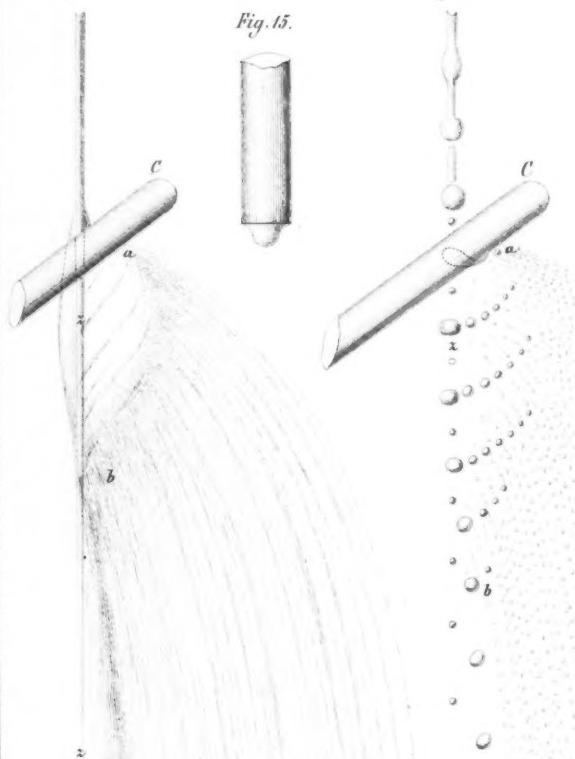


Fig. 45.



Fig. 49.



Fig. 46.



Fig. 24.



Fig. 11.



Fig. 12.



Fig. 24.



Fig. 20.



Fig. 21.



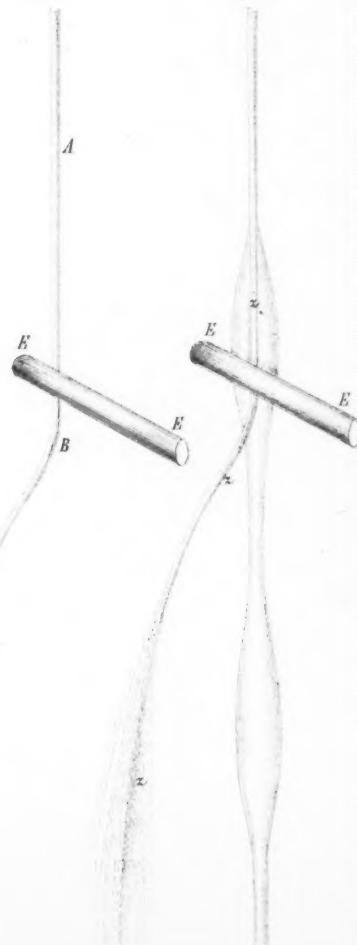
Fig. 17.

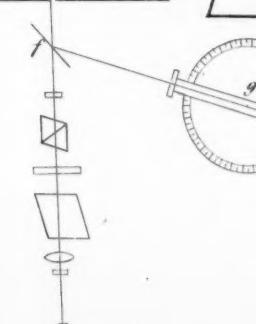
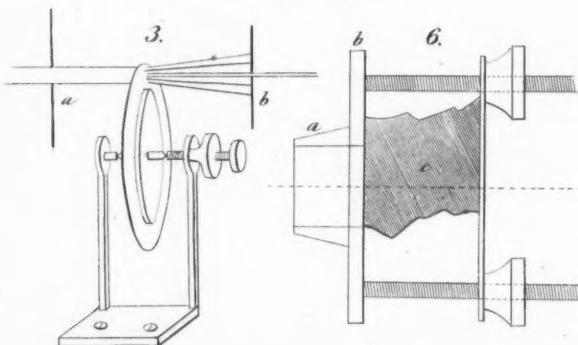
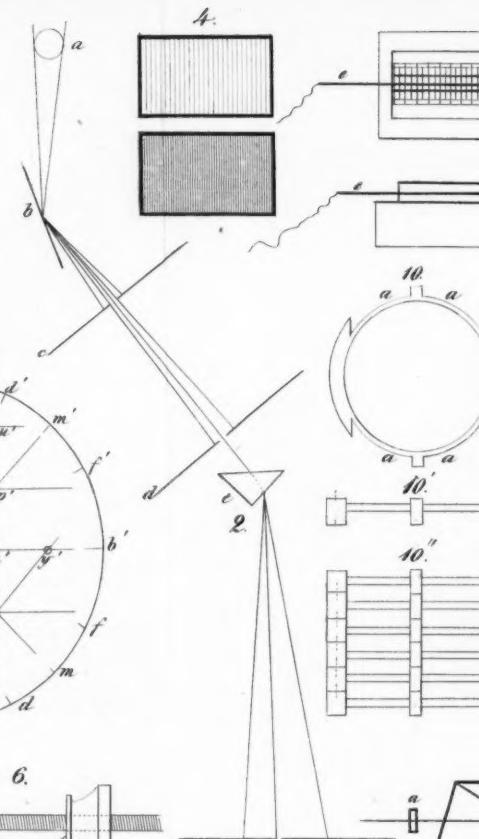
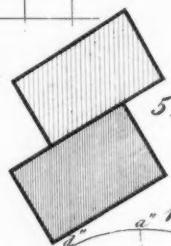
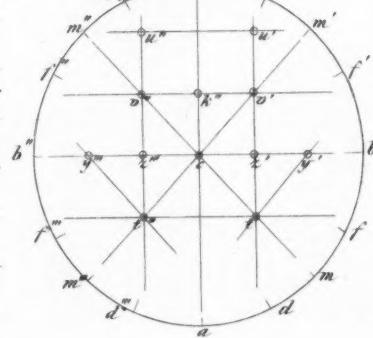
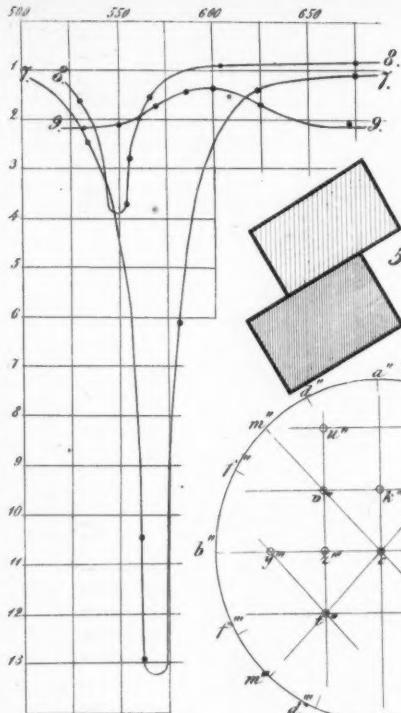


Fig. 22.

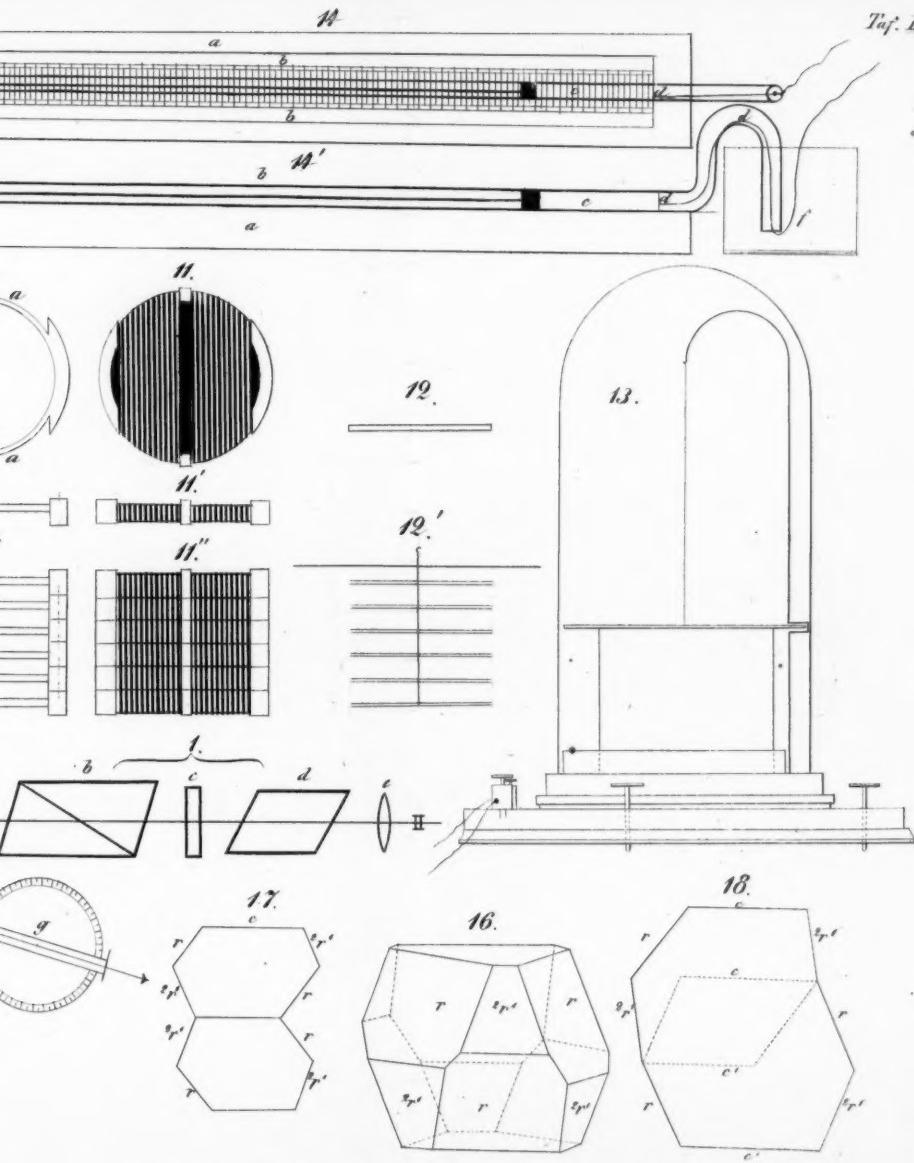


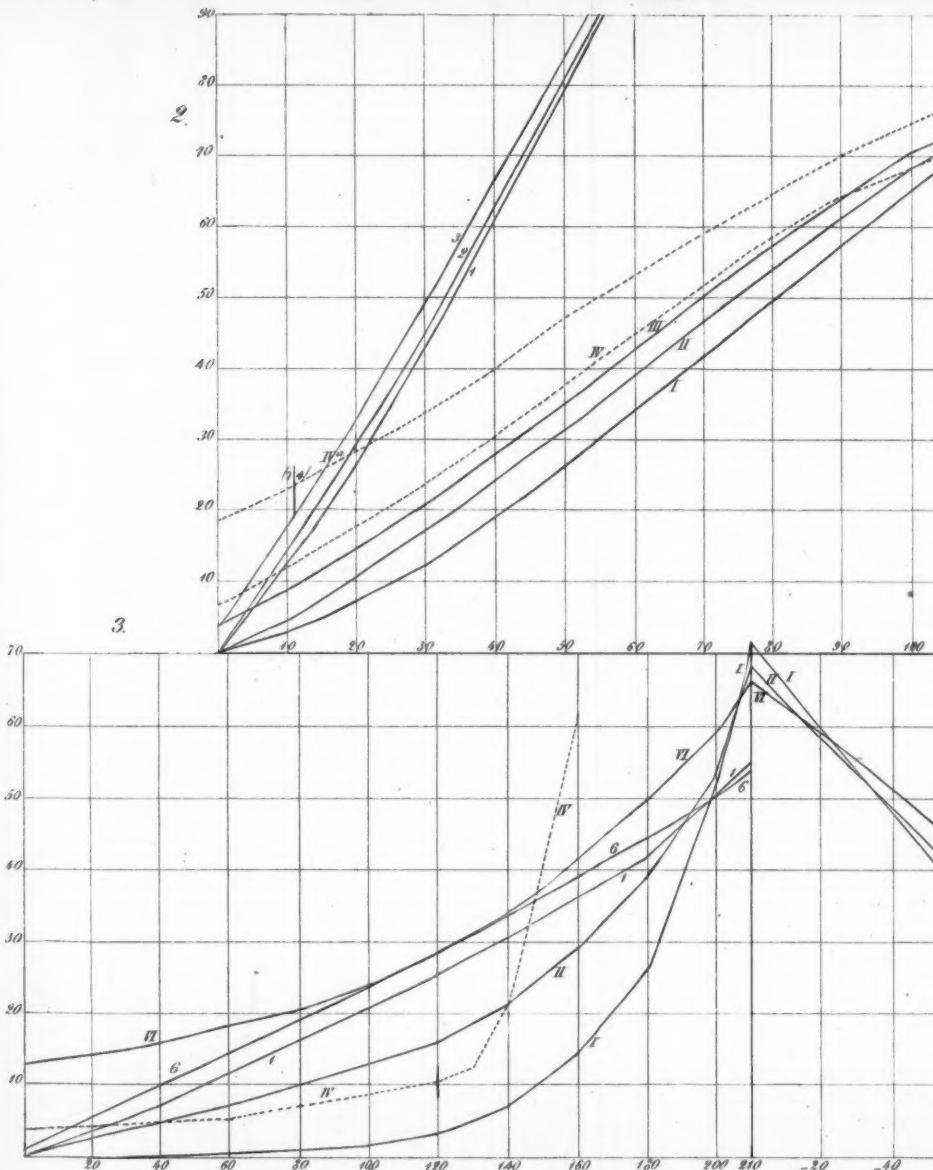
Fig. 23.



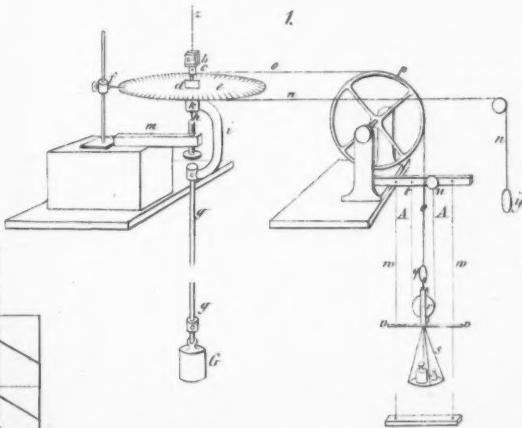
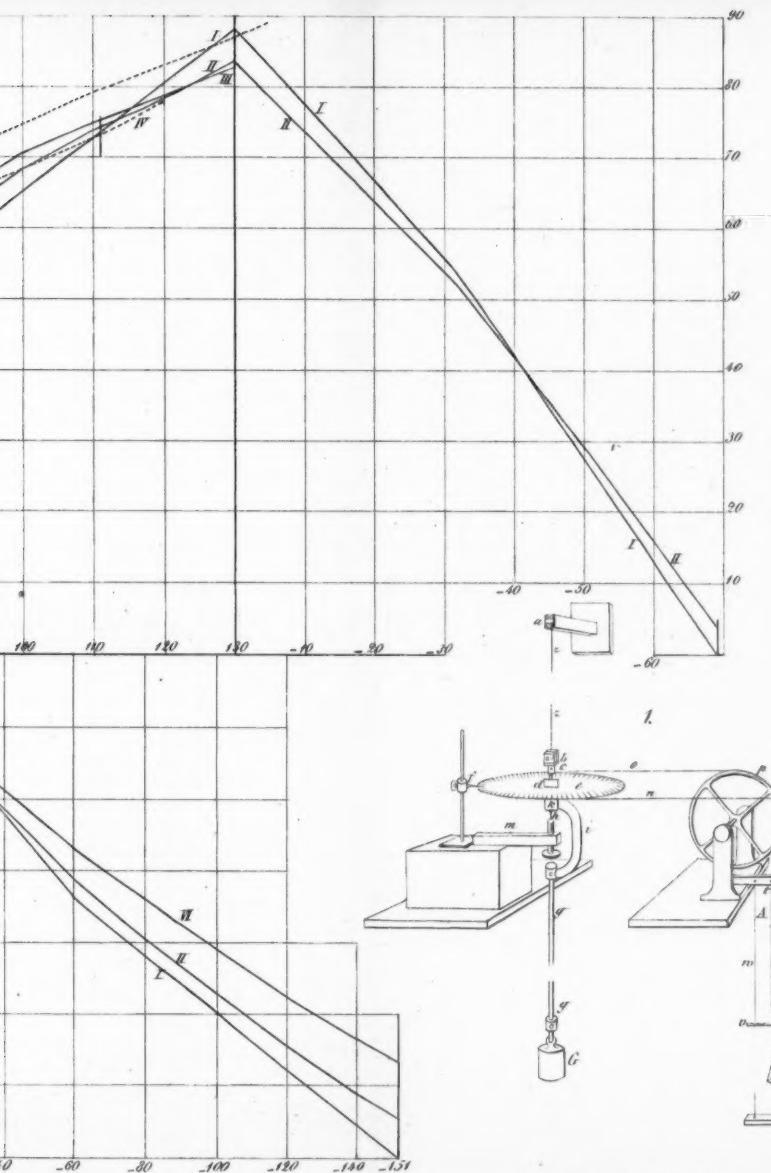


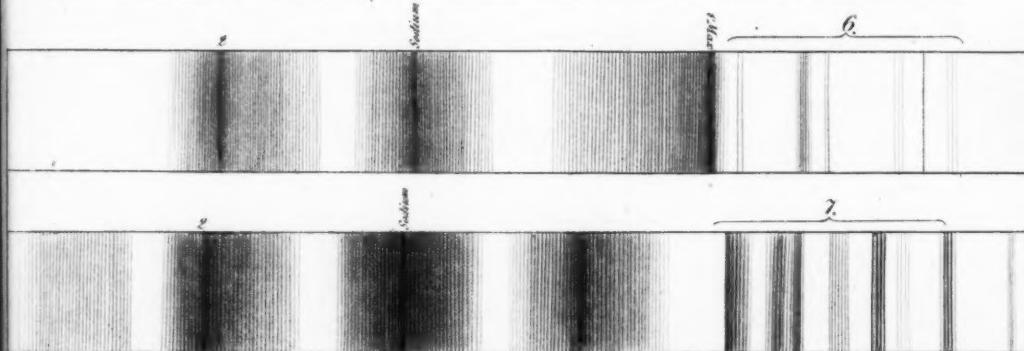
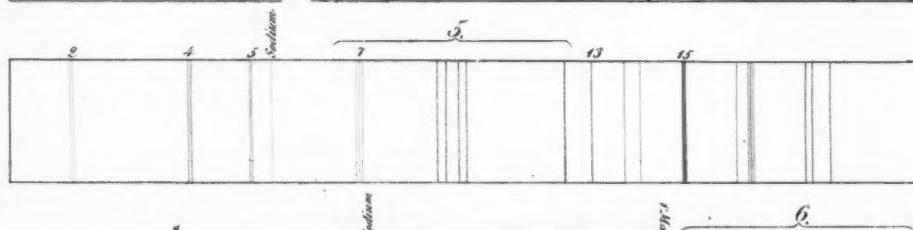
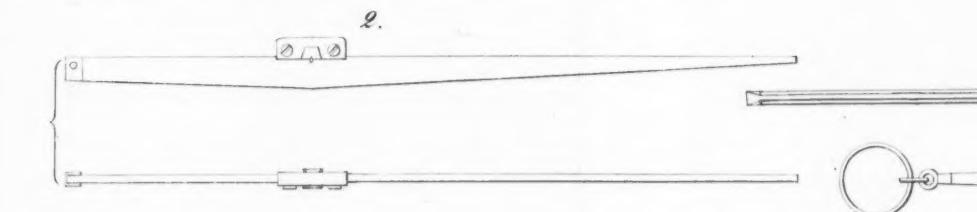
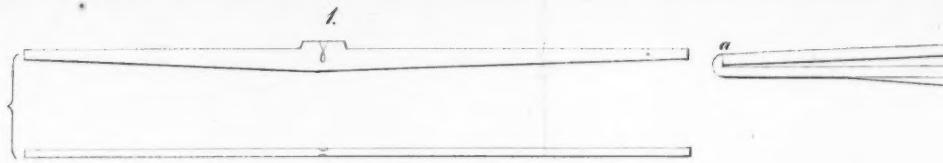
Taf. III.

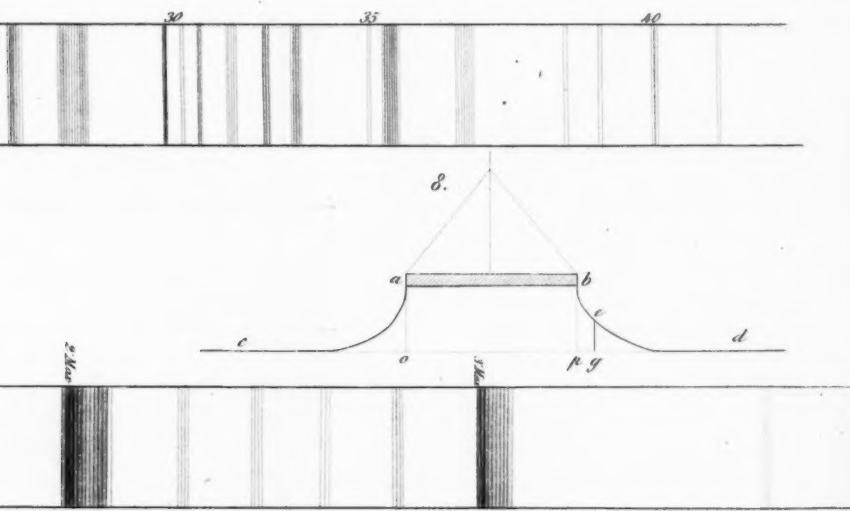
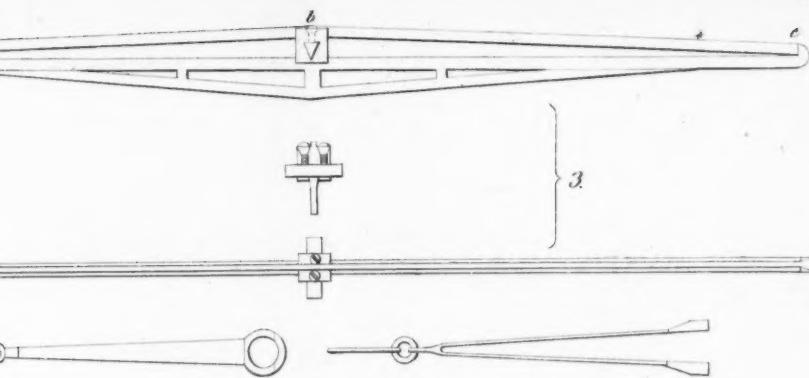


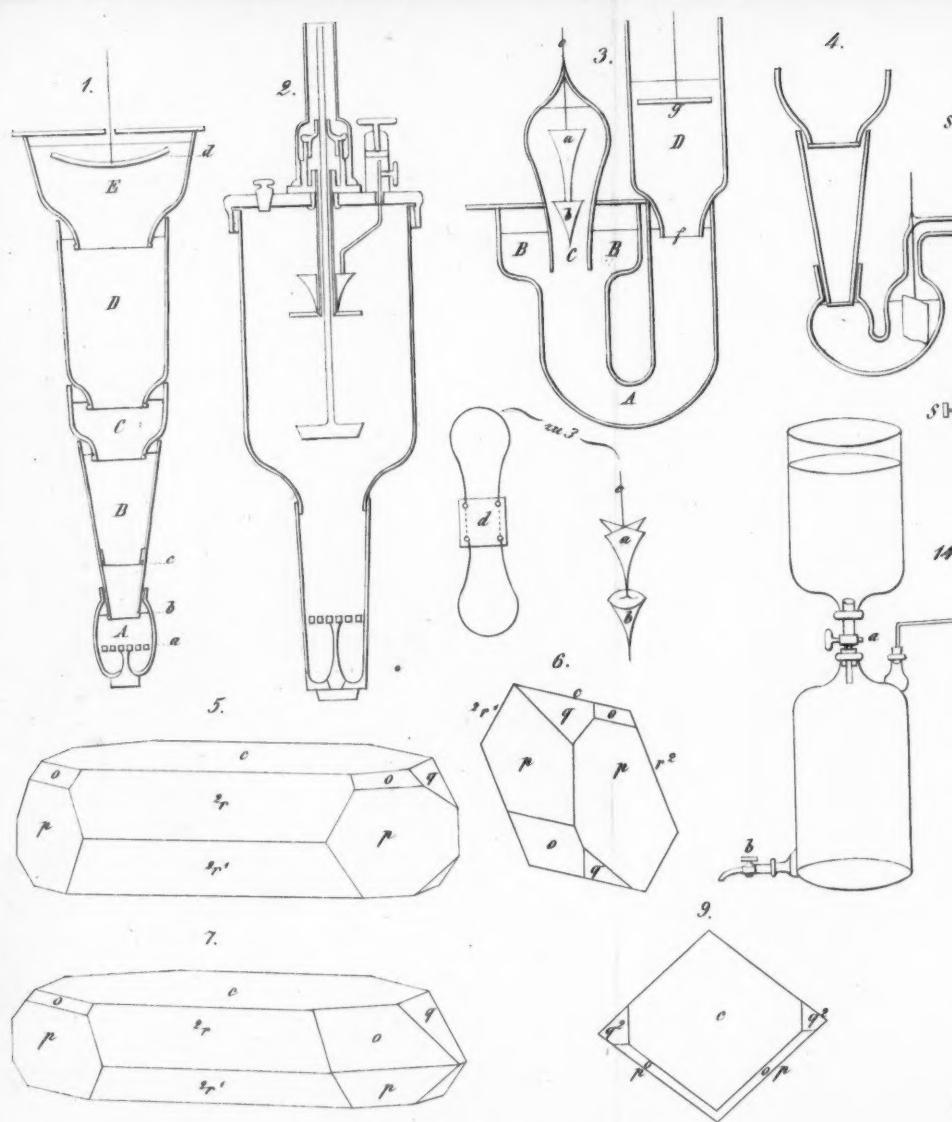


Taf. IV.

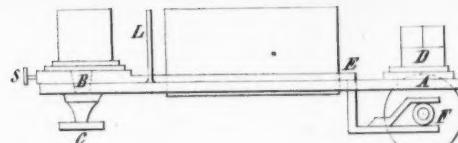




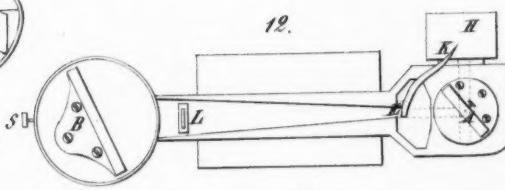




11.

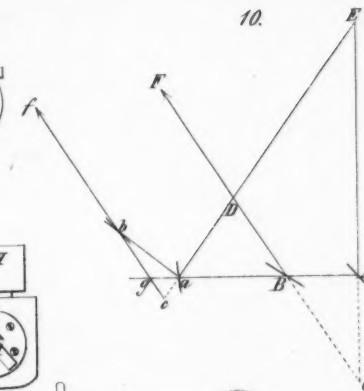


12.

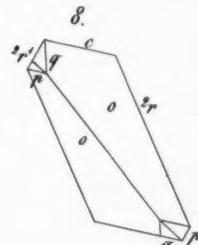
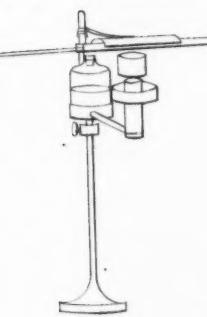


Taf. VI.

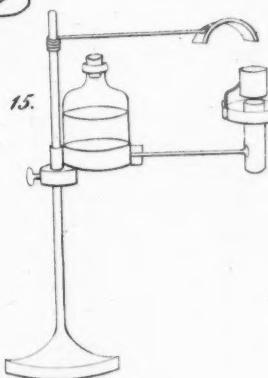
10.



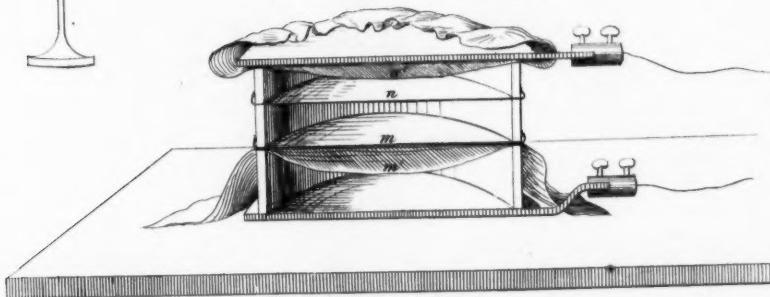
14.



15.



13.



Stereoskopische Darstellung eines
durch einen Doppelspath binocular
durch einen Doppelspath binocular
betrachteten Druckes.
betrachteten Druckes.

Dove.

Stereoskopische Darstellung eines
Stereoskopische Darstellung eines
durch einen Doppelspath binocular
durch einen Doppelspath binocular
betrachteten Druckes.
betrachteten Druckes.

Dove.

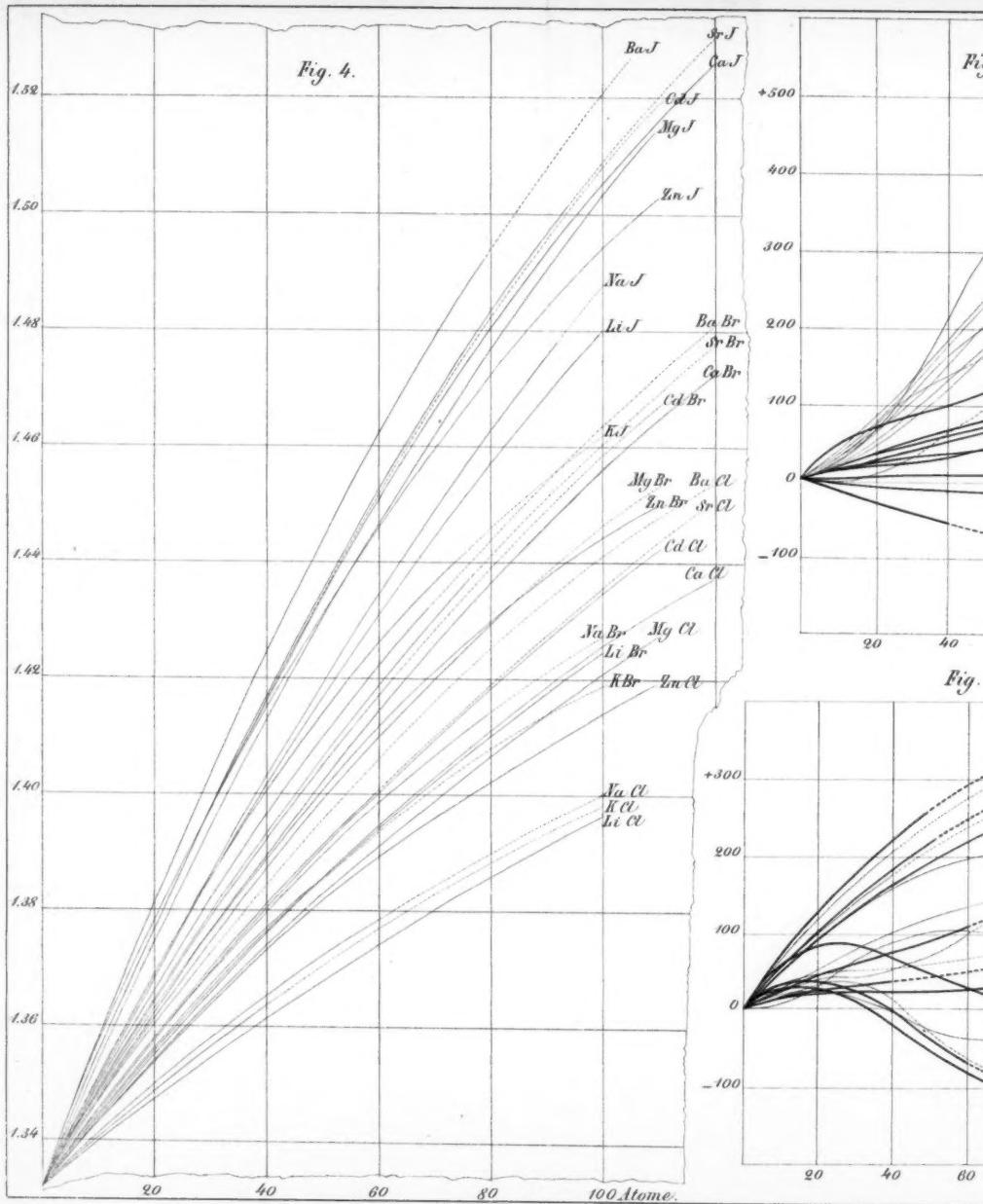
Stereoskopische Darstellung eines
Stereoskopische Darstellung eines
durch einen Doppelspath binocular
durch einen Doppelspath binocular
betrachteten Druckes.
betrachteten Druckes.

Stereoskopische Darstellung eines

Dove.

Stereoskopische Darstellung eines
Stereoskopische Darstellung eines
durch einen Doppelspath binocular
durch einen Doppelspath binocular
betrachteten Druckes.
betrachteten Druckes.

Dove.



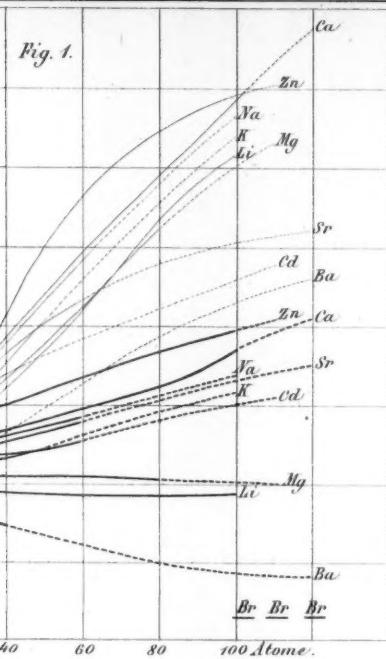


Fig. 2.

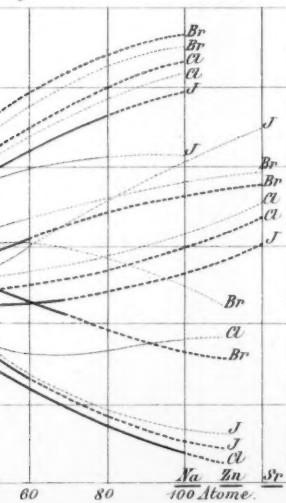
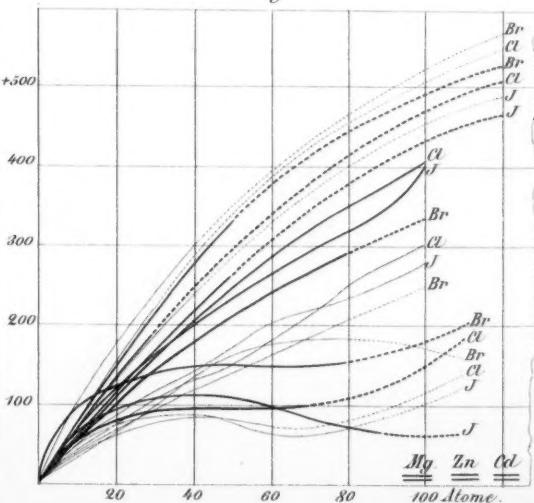


Fig. 3.



Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 106. St. IV.